

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Triphos- und Hetero-Triphos-Ruthenium-Komplexe in der reduktiven Transformation von Kohlenstoffdioxid zu Formaldehyd-Derivaten

**Optimierung der Reaktionsparameter
&
Analyse des Reaktionsnetzwerks**

Max Leopold (geb. Seibicke)

aus
Heidelberg, Deutschland

2021

Erklärung:

Diese Dissertation wurde im Sinne von §7 der Promotionsordnung vom 28. November 2011 von Herrn Prof. Dr. Oliver Trapp betreut.

Eidesstattliche Versicherung:

Diese Dissertation wurde eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, 10.05.2021

Max Leopold

Dissertation eingereicht am	10.05.2021
1. Gutachter:	Prof. Dr. Oliver Trapp
2. Gutachter:	Prof. Dr. Paul Knochel
Mündliche Prüfung am	17.06.2021

Für meine Familie

Zusammenfassung

Katalytische Reaktionen sind für Wissenschaft und Industrie wichtige Grundpfeiler effizienter und wirtschaftlicher Verfahren. Zusätzlich spielen Katalysatoren in zahlreichen biochemischen Prozessen eine fundamentale Rolle. Ein tieferes Verständnis und die Verbesserung von bestehenden Verfahren sowie die Entwicklung neuer, innovativer Katalysen wird deshalb ständig angestrebt.

In der vorliegenden Arbeit werden Untersuchungen zu der katalytischen Darstellung von Formaldehyd, beziehungsweise dessen Acetal Dimethoxymethan, aus dem Treibhausgas Kohlenstoffdioxid beschrieben. Wasserstoffgas diente dabei als Reduktionsmittel. Formaldehyd ist ein wichtiger Grundbaustein in der chemischen Industrie, von dem jedes Jahr mehrere Millionen Tonnen hergestellt und verarbeitet werden. Der Syntheseweg über Methanol, welcher zurzeit Anwendung findet, ist nicht Atom-ökonomisch und basiert gänzlich auf fossilen Ausgangsstoffen und Energieträgern. Ein neuer katalytischer Prozess ist daher höchst erstrebenswert.

Für die reduktive Transformation von Kohlenstoffdioxid wurde eine Vielzahl an Ruthenium-Phosphin-Katalysatoren mit unterschiedlicher chemischer Struktur hergestellt und charakterisiert. In einer katalytischen Voruntersuchung konnten aus dieser erstellten Katalysatorbibliothek vielversprechende Kandidaten identifiziert werden. Diese Verbindungen weisen strukturelle Ähnlichkeiten auf und wurden in einem darauffolgenden linearen Screening auf ihre Aktivität umfassend untersucht. Dabei wurden sieben Prozessparameter der Katalyse nacheinander optimiert. Diese sind die Temperatur, der Partialdruck von Kohlenstoffdioxid sowie Wasserstoff, die Reaktionszeit, die als Co-Katalysator verwendete Lewis-Säure und die Stoffmengen des Ruthenium-Katalysators sowie der Lewis-Säure. Für das in der untersuchten Reaktion gewünschte Produkt Dimethoxymethan konnte eine Aktivitätssteigerung auf das Dreieinhalbfache im Vergleich zu vorherigen Berichten erzielt werden. Die Aktivität für das in dieser Reaktion als Zwischenprodukt gebildete Methylformiat wurde zum Zeitpunkt der Untersuchungen ebenfalls auf einen Maximalwert gesteigert. Die untersuchten Katalysatoren wurden hinsichtlich ihrer strukturellen und katalytischen Eigenschaften verglichen. Anhand einer Arbeit zur multivariaten Prozessoptimierung für das Katalysator-System mit der höchsten Aktivität, wurde das Potential von Algorithmus-basierten Arbeitstechniken gezeigt.

Für ein tiefergehendes Verständnis der Reaktion sowie der einzelnen Teilschritte wurde das zugrunde liegende Reaktionsnetzwerk der Katalyse untersucht. Mithilfe von

in situ IR-spektroskopischen Messungen wurden die zeitlichen Reaktionsverläufe der Konzentrationen von Methylformiat und Dimethoxymethan beobachtet. Aus den dabei erhaltenen Erkenntnissen sowie aus Ergebnissen vorangegangener Arbeiten wurde ein Reaktionsnetzwerk aufgestellt, welches alle relevanten Teilschritte beinhaltet. Durch Analyse der spektroskopischen Daten konnten die kinetischen Charakteristika und Aktivierungsparameter der Ruthenium-katalysierten Reduktionsschritte ermittelt werden. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Umwandlung von Kohlenstoffdioxid zu Methylformiat. Den größten Einfluss auf den Verlauf der Reaktion hat die Temperatur. Als vielversprechende Möglichkeit, den Prozess weiter zu optimieren, wurde das Entfernen von Wasser aus der Reaktionslösung identifiziert. Wasser wirkt der Bildung von Dimethoxymethan entgegen und beschleunigt die Zersetzung von Methylformiat zu Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff, die Rückreaktion des ersten reduktiven Schritts. Das erarbeitete kinetische Modell wurde abschließend verwendet, um Reaktionsverläufe über den untersuchten Parameterraum hinaus vorherzusagen. Anhand dieser Simulationen wurden Parameterkombinationen identifiziert, bei denen als Hauptprodukt entweder Methylformiat, Dimethoxymethan oder Methanol entsteht. Die Ergebnisse korrelieren mit vorangegangenen experimentellen Untersuchungen und verdeutlichen das Potential von kinetischen Simulationsmodellen für die Prozessoptimierung.

Abstract

In science and industry, Catalytic reactions are a keystone for efficient economic processes. In addition, catalysts play a crucial role in numerous biochemical processes. Understanding and improving existing procedures as well as the development of new and innovative catalyses is therefore constantly being pursued.

In this thesis, investigations into the catalytic production of formaldehyde, and its acetal dimethoxymethane respectively, from the greenhouse gas carbon dioxide is described, for which hydrogen gas was utilized as reducing agent. Formaldehyde is an important basic building block in the chemical industry and is produced and processed on a multimillion ton scale every year. The current synthetic route via methanol is atom-inefficient and based entirely on fossil feedstocks and energy sources. Thus, a novel catalytic process is highly desirable.

Various ruthenium-phosphine-catalysts with different chemical structures have been prepared and characterized for the reductive transformation of carbon dioxide. In a first catalytic investigation, promising candidates were identified from the prepared catalyst library. These compounds show structural similarities and in a subsequent linear screening they were extensively investigated with regard to their activity. In this process, seven catalytic parameters were successively optimized. These are the temperature, the partial pressure of carbon dioxide and hydrogen, the reaction time, the Lewis acid used as co-catalyst as well as the amounts of ruthenium catalyst and Lewis acid. For the desired product dimethoxymethane, an increase in activity by a factor of 3.5 was obtained compared to previous reports. The activity for the intermediate methyl formate was also increased to the highest value reported up to that date. The investigated catalysts were compared in terms of their structural and catalytic properties. Based on the study of a multivariate process optimization for the catalyst with the highest activity, the potential of algorithmic workflows was illustrated.

In addition, the reaction network underlying the catalysis was investigated to gain a deeper understanding of the reaction and the individual sub-steps. Using *in situ* IR-spectroscopy, the reaction courses of the concentrations of methyl formate and dimethoxymethane were observed. Taking into account findings from the *in situ* measurements and results of previous reports, a reaction network was defined, incorporating all relevant reaction steps. By analyzing the spectroscopic data, the kinetic characteristics and activation parameters of the ruthenium-catalyzed reduction steps were determined. The

conversion of carbon dioxide to methyl formate is the rate-determining step. The temperature has the largest influence on the reaction course. Removal of water from the reaction solution was identified as a promising way to further optimize the process. Water has a negative effect on the formation of dimethoxymethane and accelerates the decomposition of methyl formate to carbon dioxide and hydrogen, the reverse reaction of the first reductive step. Finally, the proposed kinetic model was used to predict reaction profiles outside the investigated experimental boundaries. Based on these simulations, parameter combinations were identified in which either methyl formate, dimethoxymethane, or methanol is formed as the main product. The results correlate with previous studies and illustrate the potential of kinetic simulation models for process optimization.

Wissenschaftliche Beiträge

Die in dieser Dissertation vorgestellten Ergebnisse sind teilweise oder bereits vollständig in Veröffentlichungen innerhalb verschiedener Fachzeitschriften erschienen und wurden in Form von Posterpräsentationen auf Konferenzen vorgestellt.

Publikationen

- [1] M. Siebert, M. Seibicke, A. F. Siegle, S. Kräh, O. Trapp
J. Am. Chem. Soc. **2019**, *141*, 334 – 341.
Selective Ruthenium-Catalyzed Transformation of Carbon Dioxide: An Alternative Approach toward Formaldehyde
- [2] M. Seibicke, M. Siebert, A. F. Siegle, S. M. Gutenthaler, O. Trapp
Organometallics **2019**, *38*, 1809 – 1814.
Application of Hetero-Triphos Ligands in the Selective Ruthenium-Catalyzed Transformation of Carbon Dioxide to the Formaldehyde Oxidation State
- [3] M. Siebert, G. Krennrich, M. Seibicke, A. F. Siegle, O. Trapp
Chem. Sci. **2019**, *10*, 10466 – 10474.
Identifying high-performance catalytic conditions for carbon dioxide reduction to dimethoxymethane by multivariate modelling
- [4] M. Leopold, M. Siebert, A. F. Siegle, O. Trapp
ChemCatChem **2021**, DOI: 10.1002/cctc.202100437.
Reaction Network Analysis of the Ruthenium-Catalyzed Reduction of Carbon Dioxide to Dimethoxymethane

Posterpräsentationen

- [1] M. Seibicke, M. Siebert, A. F. Siegle, I. Jevtovikj, T. Schaub, O. Trapp
1st Status Conference CO₂Plus, Berlin, Germany, 17. & 18.04.2018.
CO₂Form — Screening of Tridentate Phosphine Ligands for the Selective Transformation of Carbon Dioxide to Formaldehyde

- [2] M. Seibicke, M. Siebert, O. Trapp
17th International Conference on Carbon Dioxide Utilization (ICCDU), Aachen, Germany, 23. – 27.06.2019.
Hetero-Triphos Ligands in the Selective Ruthenium-Catalyzed Transformation of Carbon Dioxide to Dimethoxymethane

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation	1
2	Kenntnisstand	3
2.1	Kohlenstoffdioxid in der chemischen Industrie und als Kohlenstoff-Quelle	3
2.2	Industrielle Synthese und Verwendung von Formaldehyd	11
2.3	Katalytische Reduktion von CO ₂ zur Formaldehyd-Oxidationsstufe	15
3	Zielsetzung	19
4	Ergebnisse und Diskussion	21
4.1	Identifizierung geeigneter Katalysatoren	21
4.1.1	Synthese der Katalysatoren	21
4.1.2	Voruntersuchung der synthetisierten Komplexe	27
4.2	Screening der Reaktionsbedingungen für [Ru(<i>N</i> -Triphos ^{Ph})(tmm)]	29
4.3	Screening der Reaktionsbedingungen für die Silicium- und Phosphor-Analoga	33
4.4	Vergleich der Triphos- und Hetero-Triphos-Liganden innerhalb der Ruthenium-Komplexe	36
4.5	Optimierung durch multivariates Modellieren	39
4.6	Analyse des Reaktionsnetzwerks	41
4.6.1	Definition der Reaktionsschritte: Modellieren eines Reaktionsnetzwerks	41
4.6.2	Berechnen der Reaktionsparameter	45
4.6.3	Simulation von Reaktionsprofilen	53
5	Zusammenfassung und Ausblick	59
6	Experimenteller Teil	63
6.1	Allgemeines	63
6.1.1	Arbeitstechniken	63
6.1.2	Lösungsmittel und Chemikalien	63
6.2	Analytik	64
6.2.1	NMR-Spektroskopie	64

6.2.2	Massenspektrometrie	64
6.2.3	Elementaranalyse	65
6.2.4	Röntgenstrukturanalyse	65
6.2.5	Infrarotspektroskopie	65
6.3	Synthesevorschriften	66
6.3.1	Ligandensynthese	66
6.3.2	Synthese der Komplexe	88
6.4	Katalytische Untersuchungen	99
6.4.1	Durchführung der Katalysen	99
Anhang		101
Abkürzungsverzeichnis		111
Literatur		115

1 Motivation

Die Konzentration an atmosphärischem Kohlenstoffdioxid ist von 278 ppm im Jahr 1750 auf 390 ppm im Jahr 2011 angestiegen. Die mittleren Zuwachsraten aller Treibhausgase (THG) haben in den letzten Jahrzehnten sogar noch zugenommen und liegen heutzutage höher als je zuvor. Im Jahr 2010 wurden insgesamt 49 Gigatonnen ($4,9 \cdot 10^{10}$ Tonnen) CO₂-Äquivalente an Treibhausgasen emittiert. Neben Kohlenstoffdioxid werden auch Methan (CH₄), Lachgas (N₂O) und fluoridierte Gase sowie die Folgen von Forstwirtschaft und anderer Landnutzung (FOLU) zu den THG-Emissionen gerechnet (Abbildung 1.1).^[1,2]

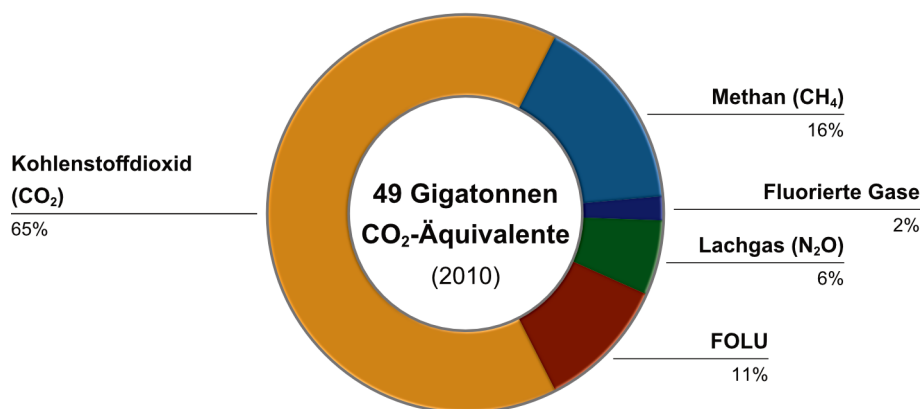


Abbildung 1.1: Globale anthropogene Treibhausgasemissionen aus dem Jahr 2010. Die Emissionen sind in CO₂-Äquivalente umgerechnet. Zu FOLU werden auch die Emissionen gerechnet, die durch Entwaldung sowie Wald- und Torfbrände entstehen. Daten aus [2] entnommen.

Die Akkumulation der THG in der Atmosphäre ist laut Weltklimarat (IPCC) Hauptursache des Klimawandels und verantwortlich für den Anstieg der globalen Durchschnittstemperatur. Direkte Auswirkungen sind unter anderem das Schmelzen von Polareis und Gletschern, ein steigender Meeresspiegel, die Versauerung der Ozeane sowie das vermehrte Auftreten von Extremwetterlagen. Langfristig werden auch negative Auswirkungen auf die Lebensräume beziehungsweise Lebensgrundlagen zahlreicher Menschen und Tiere prognostiziert. Um dem Klimawandel entgegenzuwirken, haben sich im Jahr 2015 insgesamt 195 Nationen im Übereinkommen von Paris dazu verpflichtet, die globale Erwärmung auf deutlich unter 2 °C gegenüber dem vorindustriellen Niveau zu begren-

zen. Nach Möglichkeit soll der Temperaturanstieg sogar auf maximal 1.5 °C beschränkt werden.^[2,3]

Um dieses Ziel erreichen zu können, müssen die CO₂-Emissionen, welche 65 % der THG ausmachen, weltweit drastisch verringert werden.^[2] Einige Staaten, unter anderem auch Deutschland, streben daher an, bis zur Mitte des laufenden Jahrhunderts klimaneutral zu werden. Dies bedeutet, dass in der Summe keine THG mehr ausgestoßen werden. Da sich jedoch nicht alle Emissionen vermeiden lassen, müssen diese zum Beispiel durch Verfahren mit negativen Emissionen oder anderen Gegenmaßnahmen ausgeglichen werden. Für die Reduzierung der CO₂-Emissionen stehen verschiedene Ansätze zur Diskussion, welche aufgrund der eingesparten beziehungsweise gebundenen CO₂-Mengen unterschiedlich viel bewirken können.^[4,5]

Bei der CO₂-Abscheidung und -Speicherung (CCS) wird aus Emissionsströmen mit hohen CO₂-Konzentrationen, zum Beispiel bei Anlagen des Energie- oder Chemiesektors, das Kohlenstoffdioxid abgetrennt und anschließend in einem geeigneten Endlager deponiert. Ein Kraftwerk mit fossilem Energieträger könnte, laut Berechnungen des IPCC, so seine CO₂-Emissionen um 80 – 90 % reduzieren. Allerdings erhöht sich im Vergleich zu konventionellen Kraftwerken ohne CCS der Bedarf an fossilen Energieträgern aufgrund der Abscheidung und Kompression des Gases um 10 – 40 %. Zusätzlich stellt sich die Frage nach einem geeigneten Ort für die Endlagerung, welcher für mindestens ein Jahrtausend eine sichere Fixierung von CO₂ gewährleisten muss und dabei keine erheblichen laufenden Kosten verursachen darf.^[6,7]

Eine Alternative ist das Vorantreiben des Wandels von einer linearen Kohlenstoffwirtschaft hin zu einer Kreislaufwirtschaft. Bei der CO₂-Abscheidung und -Verwendung (CCU) wird das abgeschiedene CO₂ als Rohstoff für die chemische Industrie oder als Energieträger wiederverwertet, zum Beispiel für Wasserstoffspeicher oder Kraftstoffe. Der Wandel von einer linearen zu einer Kreislaufwirtschaft wurde prinzipiell bereits für andere chemische Produkte erarbeitet und Konzepte für die CO₂-Wirtschaft werden zurzeit ausführlich diskutiert.^[8–12]

Die chemische Industrie hat zwar mit geschätzten 207 Megatonnen im Jahr 2014 momentan noch einen geringen Bedarf an Kohlenstoffdioxid für die Synthese von Grund- und Spezialchemikalien. Dieser wird aber Schätzungen zu Folge weiter ansteigen und mit innovativen Technologien kann ein entscheidender Beitrag zu einer netto-emissionsfreien Wirtschaft geleistet werden.^[9,11,13] Letzten Endes sind alle THG-Emissionen, die vermieden werden, ein wichtiger Schritt in Richtung Klimaneutralität.

Each atom of C we can recycle is an atom of fossil carbon left in the underground for next generations that will not reach the atmosphere today.^[13]

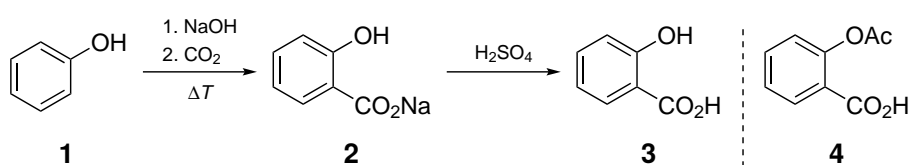
Michele Aresta, Angela Dibenedetto und Eugenio Quaranta

2 Kenntnisstand

2.1 Kohlenstoffdioxid in der chemischen Industrie und als Kohlenstoff-Quelle

Das Potential von Kohlenstoffdioxid als C₁-Quelle ist bereits seit dem letzten Jahrhundert bekannt.^[14] Aufgrund seiner thermodynamischen ($\Delta H_f^0 = -394 \text{ kJ mol}^{-1}$) und kinetischen Stabilität und den hohen Aktivierungsbarrieren, die für die meisten Reaktionen überwunden werden müssen, ist seine Verwendung zur Darstellung von hochwertigen Chemikalien allerdings begrenzt.^[15] Die Suche nach neuen Möglichkeiten, CO₂ zu nutzen, hat sich in den letzten Jahren intensiviert.^[13,16–22] Neben den bereits etablierten industriellen Anwendungen von Kohlenstoffdioxid sollen im Rahmen dieses Kapitels einige vielversprechende neue Ansätze vorgestellt werden.

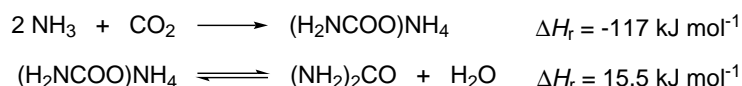
Die Synthese von Salicylsäure **3** in der Kolbe-Schmitt-Reaktion wird bereits seit 1874 im industriellen Maßstab durchgeführt. Dabei wird Phenol **1** mit Natronlauge unter 5 bar CO₂ zu Natriumsalicylat **2** umgesetzt, welches anschließend mit Schwefelsäure protoniert wird (Schema 2.1). Salicylsäure **3** findet unter anderem für die Herstellung verschiedener pharmazeutischer Produkte Verwendung, das bekannteste Beispiel ist das nichtsteroidale Antirheumatikum Acetylsalicylsäure **4**. Des Weiteren wird **3** in der Produktion von Agrochemikalien, Färbemitteln und Farbstoffen sowie für die Herstellung von Phenolharzen verwendet.^[23]



Schema 2.1: Links: Verwendung von Kohlenstoffdioxid in der Kolbe-Schmitt-Reaktion zur Darstellung von Salicylsäure **3** aus Phenol **1** bei 150 – 160 °C und 5 bar CO₂. Rechts: Struktur der Acetylsalicylsäure **4**.

Ein weiteres Beispiel ist die industrielle Herstellung von Harnstoff mit einer weltweiten Produktion von 150 Millionen Tonnen im Jahr 2010 (Schema 2.2). Der Großteil davon wird als Stickstoffdünger, für die Darstellung von Melaminharzen oder als Reduktionsmittel verwendet. Im ersten Schritt der Synthese reagiert Kohlenstoffdioxid mit zwei Äqui-

valenten Ammoniak zu Ammoniumcarbamat ((H₂NCOO)NH₄), welches anschließend im zweiten Schritt in einer Gleichgewichtsreaktion zu Harnstoff und Wasser umgesetzt wird. Der Prozess findet in einem Temperaturbereich von 170 – 220 °C sowie bei einem Druck von 125 – 250 bar statt und ist exotherm. Mit 47 wt % beträgt der Massenanteil der vom CO₂ stammenden Atome zwar nur knapp die Hälfte, aber für die Produktion einer Tonne Harnstoff werden insgesamt 0.76 Tonnen CO₂ benötigt.^[24,25]

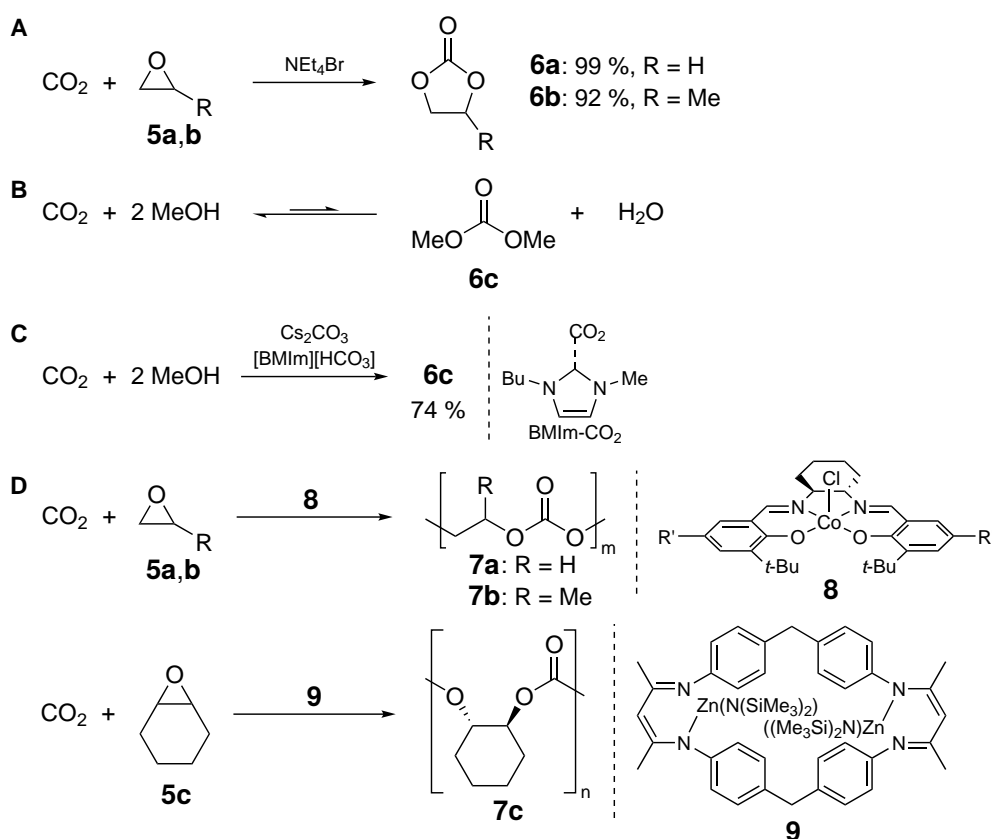


Schema 2.2: Reaktionsgleichungen und Reaktionsenthalpien ΔH_f der großtechnischen Harnstoffsynthese nach Carl Bosch und Wilhelm Meiser.

Der Bedarf an anorganischen Carbonaten wurde für das Jahr 2016 auf 250 Megatonnen geschätzt. Für ihre Herstellung wird die zweithöchste Menge an Kohlenstoffdioxid in der chemischen Industrie verbraucht.^[13] Die Kohlensäureester, häufig als organische Carbonate bezeichnet, werden zwar in deutlich geringeren Mengen produziert, sind aber trotzdem von großem Interesse, da sie in zahlreichen Prozessen Verwendung finden. Beispiele sind der Einsatz als Lösungsmittel, als Reagenz für Alkylierungen und Umesterungen oder als Monomere für Kunststoffe.^[22] Bei der Herstellung sind besonders die cyclischen Verbindungen Ethylencarbonat **6a** (EC) und Propylencarbonat **6b** (PC) durch Reaktion von CO₂ mit Ethylenoxid **5a** beziehungsweise Propylenoxid **5b** einfach zugänglich (Schema 2.3 A). Die Triebkraft der Reaktion ist die hohe Ringspannung der Oxirane. Als Katalysatoren eignen sich dafür quartäre Ammoniumsalze wie beispielsweise NEt₄Br.^[26,27]

Die Synthese der linearen Carbonate ist deutlich anspruchsvoller. Die direkte Umsetzung von CO₂ mit dem Alkohol führt aufgrund der ungünstigen Gleichgewichtslage zur unvollständigen Umsetzung und ist in Schema 2.3 B für DMC **6c** exemplarisch dargestellt. Heutzutage sind die gängigsten Prozesse die oxidative Carbonylierung des Alkohols oder die Umesterung aus anderen organischen Carbonaten.^[22] Trotzdem wird an der direkten Umsetzung weiter geforscht und im Jahr 2017 gelang es, DMC **6c** bei Raumtemperatur aus MeOH und 10 bar CO₂ mit einer Ausbeute von 74 % herzustellen (Schema 2.3 C). Die ionische Flüssigkeit [BMIm][HCO₃] dient dabei als Katalysator sowie als wasserentziehendes Reagenz und lässt sich nach Abtrennung des Produkts bei vermindertem Druck thermisch regenerieren und wiederverwenden. Als katalytisch aktive Spezies wurde das Carben-Addukt BMIm-CO₂ identifiziert (Schema 2.3 C rechts), welches sich durch Wasserabspaltung aus der ionischen Flüssigkeit [BMIm][HCO₃] bildet.^[28]

Des Weiteren kann CO₂ als Reagenz zur Copolymerisation der Oxirane **5a–c** zu den Polycarbonaten **7a–c** verwendet werden (Schema 2.3 D). Die Katalysatoren, entweder



Schema 2.3: Verwendung von CO₂ zur Herstellung verschiedener organischer Carbonate und Polycarbonate. **(A)** Darstellung der cyclischen Kohlensäureester EC **6a** und PC **6b** aus Ethylenoxid **5a** beziehungsweise Propylenoxid **5b**. **(B)** Direkte Synthese von DMC **6c** aus CO₂ und MeOH. **(C)** Katalytische Darstellung von DMC **6c** aus CO₂ und MeOH. Die ionische Flüssigkeit [BMIm][HCO₃] ist sowohl Katalysator als auch wasserentziehendes Reagenz. Die Struktur der aktiven Katalysatorspezies ist rechts dargestellt. **(D)** Katalytische Polymerisationen von Oxiranen **5a–c** zu Polycarbonaten **7a–c** mittels Cobalt(III)-Salen- **8** beziehungsweise zweikernigen Zink(II)-β-Diketimin-Komplexen **9**.

Cobalt(III)-Salen-Derivate **8** oder zweikernige Zink(II)- β -Diketimin-Komplexe **9**, weisen hohe TON¹ von bis zu 6740, TOF² bis 155 000 h⁻¹ sowie gute Selektivitäten von bis zu 98 % auf.^[29,30] Die Reaktion ist für die Industrie besonders interessant, da im Prinzip keine Nebenprodukte entstehen und keine zusätzlichen Reagenzien in stöchiometrischen Mengen benötigt werden. Des Weiteren haben die Produkte einen hohen Gehalt an CO₂ und O₂ von zusammengerechnet bis zu 50 % und die Oxirane **5a,b** haben eine gute Verfügbarkeit. Durch Hinzufügen von beispielsweise Polyolen sowie über den angelegten CO₂-Druck in der Katalyse lassen sich die Eigenschaften der Copolymere an die Anforderungen für die spätere Anwendung anpassen. Die in Kombination mit den Mehrfachalkoholen erhaltenen Polyethercarbonate können unter anderem für die Produktion von Polyurethanen verwendet werden oder diese sogar ersetzen.^[22,31–33]

Aus CO₂, einem Alkohol und einem primären Amin lassen sich Carbamate wie **12a,b** synthetisieren. Die Eintopf-Reaktion ist exemplarisch in Schema 2.4 A mit MeOH als Alkohol dargestellt und wird durch einen heterogenen Cer(IV)-oxid-Katalysator bei einer Temperatur von 150 °C und einem CO₂-Druck von 50 bar katalysiert. Nach Abtrennen der Reaktionslösung lässt sich der Katalysator durch Kalzinieren bei 600 °C recyceln. Die Reaktion funktioniert gut mit Benzlyamin **10a** und Aminomethylcyclohexan **10b**, erzielt aber nur sehr geringe Ausbeuten mit industriell relevanten aromatischen Aminen wie Anilin **11**.^[34] Die Arylcarbamate lassen sich stattdessen mit Organozinn(IV)-Alkoxiden bei 135 °C und 54 – 78 bar CO₂ synthetisieren. Nach anschließender Thermolyse können so technisch relevante Isocyanate hergestellt werden. Die Reaktion ist am Beispiel von Phenylisocyanat **13** in Schema 2.4 B dargestellt, lässt sich aber auch für verschiedene Diisocyanate wie MDI³ anwenden. Die verbrauchte Organozinn-Spezies lässt sich zusammen mit dem bei der Reaktion entstehenden Alkohol thermisch in das Zinn-Alkoxid überführen.^[35]

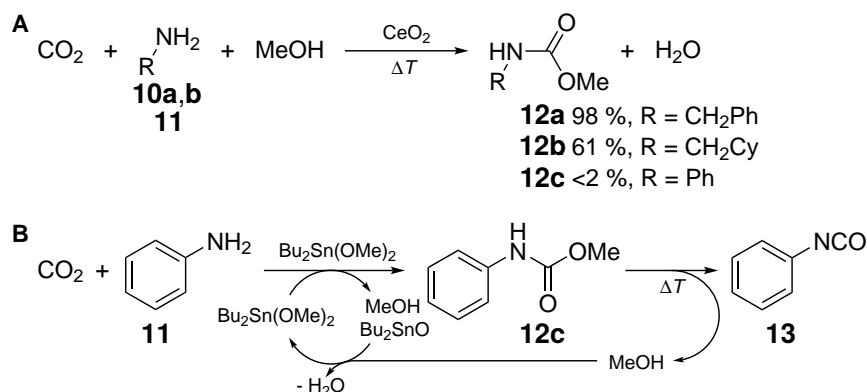
Acrylsäure wird für die Darstellung einer Vielzahl an Superabsorbern und anderen Polymeren verwendet und wird heutzutage hauptsächlich durch Oxidation von Propen an heterogenen Metalloxid-Katalysatoren hergestellt.^[36] Die katalytische Carboxylierung von Ethen mit CO₂ könnte dagegen eine nachhaltigere Syntheseroute zum industriell relevanten Natriumacrylat **14** darstellen. In amidischen Lösungsmitteln und mit Palladium-Katalysatoren mit zweizähligen Phosphin-Liganden wie dcpe⁴ lässt sich diese Reaktion realisieren (Schema 2.5). Für die Deprotonierung des im Katalysezyklus gebildeten Metallalactons, welches aus der aktiven Spezies **15** und CO₂ entsteht, haben sich sterisch anspruchsvolle Alkoholate oder Phenolate als besonders effizient erwiesen. Nach 20

¹turnover number (Umsatzzahl)

²turnover frequency (Wechselzahl)

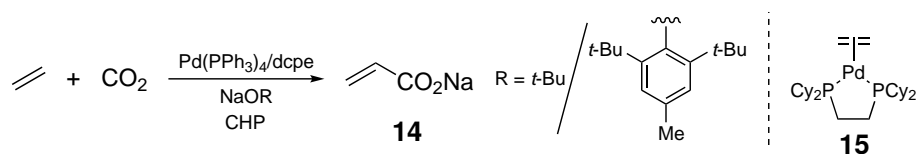
³Methylen-diphenylisocyanat

⁴1,2-Bis-(dicyclohexylphosphino)ethan



Schema 2.4: (A) Cer(IV)-oxid-katalysierte Synthese verschiedener Carbamate **12a–c** aus CO₂, MeOH und den entsprechenden primären Aminen **10a,b** und **11**. (B) CO₂, Anilin **11** und Organozinn(IV)-Alkoxide in der Synthese von technisch relevanten Isocyanaten über die entsprechenden Carbamate am Beispiel von Phenylisocyanat **13**.

Stunden Reaktionszeit bei 145 °C konnte im Lösungsmittel CHP⁵ eine TON von 514 bei 40 bar CO₂ erreicht werden. In ersten Experimenten zum Recycling des Katalysators, des Lösungsmittels sowie der stöchiometrisch eingesetzten Base wurden vielversprechende Ergebnisse erzielt. Allerdings sind für eine industrielle Anwendung noch höhere TON erforderlich, um wirtschaftlich mit der oxidativen Darstellung aus Propen mithalten zu können.^[37,38]



Schema 2.5: Links: Palladium-katalysierte Reaktion von Kohlenstoffdioxid mit Ethylen zu Natriumacrylat **14**. Rechts: Postulierte Strukturformel der aktiven Katalysatorspezies **15**.

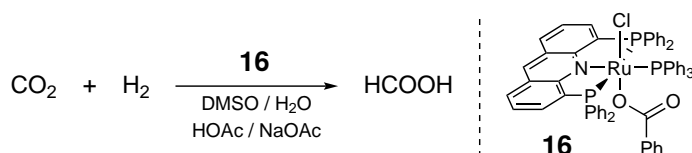
Auch die katalytische Synthese von Ameisensäure aus CO₂ hat das Potential, den heutzutage verwendeten zweistufigen Prozess aus MeOH und CO zu ersetzen, bei dem MF⁶ als Zwischenprodukt gebildet wird. Neben der Giftigkeit von Kohlenstoffmonoxid ist auch die energetisch aufwändige Trennung der Ameisensäure von Wasser nach der Esterhydrolyse aus Methylformiat ein Nachteil dieses Verfahrens.^[19] Im Jahr 2009 wurden mehr als 600 Kilotonnen (6 · 10⁵ Tonnen) Ameisensäure hergestellt, überwiegend aus CO und MeOH, und der Bedarf wird weiter ansteigen.^[17] Neben den vielen industriellen An-

⁵N-Cyclohexylpyrrolidon

⁶Methylformiat

wendungsgebieten im Lebensmittel-, Pharma-, Textil-, Chemie- und Landwirtschaftssektor wird Ameisensäure momentan zusätzlich als Wasserstoffspeicher diskutiert. Die Reduktion von CO_2 mit H_2 ist aufgrund der stark negativen Reaktionsentropie ($\Delta S_r^0(298\text{ K}) = -215\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$) endergonisch ($\Delta G_r^0(298\text{ K}) = 32.8\text{ kJ mol}^{-1}$). Durch die Verwendung einer Base in Kombination mit einem geeigneten Lösungsmittel lässt sich die Enthalpie der Reaktion ΔH_r verringern, wodurch die freie Reaktionsenthalpie kleiner wird. In wässriger Ammoniaklösung zum Beispiel beträgt $\Delta G_r^0(298\text{ K})$ gleich -9.5 kJ mol^{-1} , die Reaktion ist somit exergonisch.^[22] Die Katalyse ist zu 100 % Atom-ökonomisch und lässt sich durch eine Vielzahl an homogenen Ruthenium-, Rhodium- und Iridium-Katalysatoren realisieren.⁷ Inzwischen sind dafür auch einige Eisen-, Cobalt, Nickel- und Molybdän-Komplexe beschrieben. Diese weisen jedoch deutlich niedrigere TON auf oder benötigen einen vergleichsweise hohen CO_2 -Partialdruck. Als Liganden werden häufig Phosphine eingesetzt und als Base finden Triethylamin, Hydrogencarbonat oder Kaliumhydroxid Verwendung. Die Ameisensäure wird dementsprechend als Salz erhalten, wodurch die Synthese der freien Säure wiederum mit einem hohen Energieaufwand verbunden ist.^[19]

Im Jahr 2016 konnten Leitner *et al.* CO_2 in einem Acetat-gepufferten Lösungsmittelgemisch aus DMSO und H_2O die freie Ameisensäure mit einer Maximalkonzentration von 1.27 mol L^{-1} erhalten. Als Katalysator-Vorläufer wurde der Ruthenium-PNP-Pincer-Komplex $[\text{Ru}(\text{Acridphos})(\text{PPh}_3)(\text{Cl})(\text{PhCO}_2)]$ **16** eingesetzt, womit eine TON für Ameisensäure von bis zu 16310 und eine maximale TOF von 1019 h^{-1} bei 40 bar CO_2 , 80 bar H_2 und 60°C erreicht wurde. Das Lösungsmittel agiert dabei als Lewis-Base und stabilisiert die Ameisensäure über Wasserstoffbrückenbindungen.^[44]



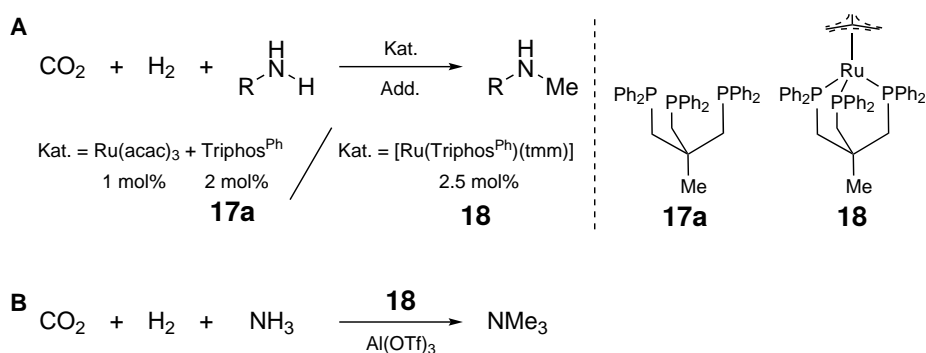
Schema 2.6: Katalytische Hydrierung von CO_2 zu Ameisensäure in $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$ mit HOAc/NaOAc -Puffer unter Verwendung von $[\text{Ru}(\text{Acridphos})(\text{PPh}_3)(\text{Cl})(\text{PhCO}_2)]$ **16** bei 60°C , 40 bar CO_2 und 80 bar H_2 .

Ein Gemisch aus CO_2 und H_2 kann auch in diversen Ruthenium-Triphos⁸-vermittelten *N*-Methylierungsreaktionen verwendet werden. Als Katalysator wurde von Beller *et al.* ein aus $\text{Ru}(\text{acac})_3$ und $\text{Triphos}^{\text{Ph}}$ **17a** *in situ* gebildeter Ruthenium-Komplex in Kombination mit Methylsulfonsäure oder LiCl verwendet. Die Gruppen von Klankermayer und Leitner setzten $[\text{Ru}(\text{Triphos}^{\text{Ph}})(\text{tmm})]$ **18** mit HNTf_2 als Additiv ein. Die Katalyse läuft

⁷Eine ausführliche Übersicht der Meilensteine zur katalytischen Reduktion von CO_2 mit H_2 zu Ameisensäure sowie deren Ester und Salze ist in verschiedenen Reviews zusammengefasst.^[13,17,19,22,39–43]

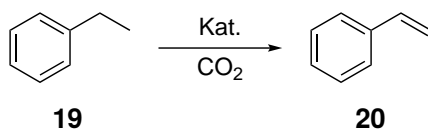
⁸1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan

bereits bei 20 bar CO₂, 60 bar H₂ sowie 140 – 150 °C ab und funktioniert mit primären und sekundären, aromatischen und aliphatischen Aminen (Schema 2.7 A) mit Ausbeuten zwischen 27 und 99 %.^[45,46] Des Weiteren lassen sich unter den gleichen Bedingungen auch Imine reaktiv methylieren oder Trimethylamin aus Ammoniak herstellen (Schema 2.7 B).^[47,48]



Schema 2.7: (A) *N*-Methylierung aliphatischer und aromatischer Amine mit CO₂ und H₂ mit Ruthenium-Triphos-Komplexen. (B) Katalytische Darstellung von Trimethylamin aus CO₂, H₂ und NH₃.

Kohlenstoffdioxid lässt sich außerdem als Oxidationsmittel oder Promotor in Oxidationsreaktionen mit Sauerstoff einsetzen. Aufgrund der geringeren Aktivität im Vergleich zu reinem Sauerstoff kann dabei die Überoxidation des gewünschten Produkts unterdrückt werden. Anwenden lässt sich CO₂ beispielsweise in der oxidativen Kupplung von Methan zu Ethan sowie Ethen oder in der oxidativen Dehydrierung von Alkanen und alkylierten Aromaten, wie in Schema 2.8 für die Reaktion von Ethylbenzol **19** zu Styrol **20** dargestellt. Die heterogenkatalysierte Reaktion findet bei 550 – 600 °C statt. Als Katalysatoren kann eine Vielzahl an geträgerten Übergangsmetallen und -metalloxiden eingesetzt werden.^[49,50]

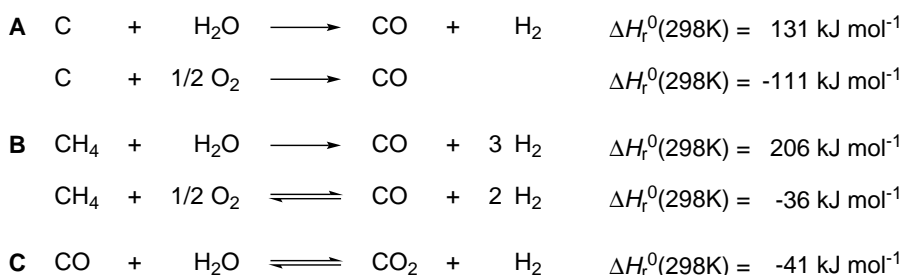


Schema 2.8: CO₂ als Oxidationsmittel in der heterogenkatalysierten oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol **19** zu Styrol **20**.

An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass die Verwendung von CO₂ als Ressource nicht zwangsläufig zur Reduktion der THG-Emissionen führt, insgesamt sogar deren Erhöhung zur Folge haben kann. Dies liegt auch an der Tatsache, dass der Großteil des heutzutage verwendeten Kohlenstoffdioxid aus fossilen Quellen wie Kohle oder Erdgas

gewonnen wird.^[51] Verfahren wie das DAC oder die Abscheidung aus Emissionsströmen bieten einen nachhaltigen Lösungsansatz für die Gewinnung von CO₂, werden allerdings erst ab einem höheren Ölpreis wirtschaftlich interessant.^[22,52]

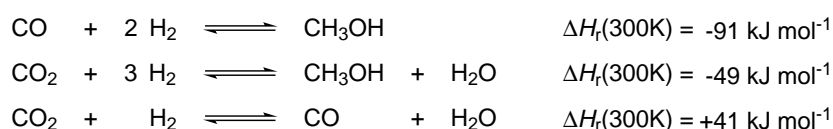
Ein wichtiger Aspekt bei neuen Prozessen ist eine gesamtheitliche Prüfung der ökologischen und ökonomischen Auswirkungen des Produkts während des gesamten Lebenswegs, die Analyse des Lebenszyklus (LCA).^[21] Bei Verfahren, in denen neben CO₂ auch H₂ verwendet wird, spielt dementsprechend zusätzlich die Herstellung des Wasserstoffgases eine entscheidende Rolle. Die H₂-Gewinnung durch Elektrolyse von Wasser oder aus Biogas-Anlagen ist momentan noch nicht wirtschaftlich interessant.^[53–55] Dies liegt wiederum an den vergleichsweise niedrigen Kosten der Wassergas-Reaktion sowie der Dampfreformierung aus fossilen Kohlenwasserstoffen (Schema 2.9).^[56] Außerdem sind erneuerbare Energien zum Beispiel aus Wind-, Solar- und Wasserkraft zwingend für die Herstellung des H₂ erforderlich.^[13,57]



Schema 2.9: Übersicht der wichtigsten Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffgas beziehungsweise Synthesegas mit Reaktionsenthalpien ΔH_r der Teilschritte bei 298 K. **(A)** Wassergas-Reaktion als Teil der Kohlevergasung von Kohlenstoff und Wasserdampf zu Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff. **(B)** Dampfreformierung von Methan. **(C)** Wassergas-Shift-Reaktion (WGS) zur Erhöhung der H₂-Ausbeute.

2.2 Industrielle Synthese und Verwendung von Formaldehyd

Formaldehyd wird heutzutage im industriellen Maßstab durch die Oxidation von Methanol synthetisiert. Die Methanolherstellung erfolgt heterogenkatalytisch aus einem Gemisch an CO und H₂ bei 50 – 250 bar und 200 – 250 °C, zu dem gegebenenfalls CO₂ dazugemischt wird, um überschüssigen Wasserstoff zu verwerten. Die Reaktionsgleichungen sind in Schema 2.10 dargestellt.^[19,58]



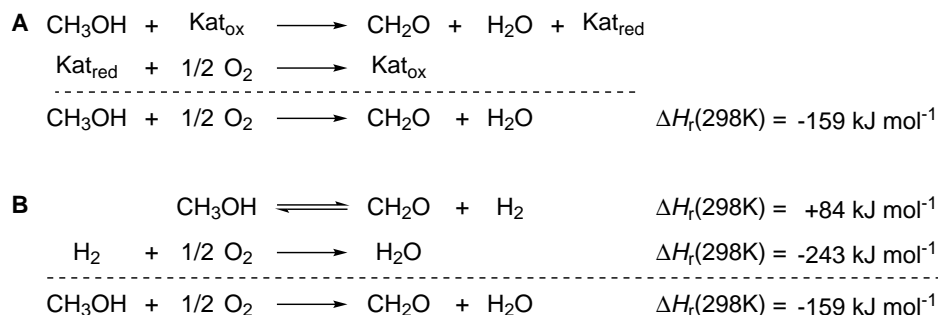
Schema 2.10: Synthese von Methanol aus CO beziehungsweise CO₂ und die damit im Zusammenhang stehende rWGS mit Reaktionsenthalpien ΔH_r bei 300 K.

Die anschließende Synthese von Formaldehyd aus MeOH wird entweder durch Oxidation an Eisen(III)-Molybdän(VI)-oxid-Katalysatoren bei 250 – 450 °C (Schema 2.11 **A**, Formox-Prozess) oder durch oxidative Dehydrierung an metallischen Silberkatalysatoren bei 590 – 720 °C (Schema 2.11 **B**) durchgeführt.^[59]

Im Formox-Prozess (*Formaldehyde by oxidation*) wird ein Überschuss an Luftsauerstoff als Oxidationsmittel verwendet. Der Katalysator enthält neben Eisen und Molybdän häufig geringe Mengen an Vanadium(V)-, Kupfer(II)-, Chrom(III)-, Cobalt(II)- und Phosphorpentoxid. Die Oxidation findet in der Gasphase statt und es werden 98 – 99 % des eingesetzten Methanols umgesetzt. Im ersten Schritt wird neben Formaldehyd und H₂O auch eine reduzierte Form des Katalysators (Kat_{red}) gebildet, welche im zweiten Schritt mit Luftsauerstoff wieder in die oxidierte Form (Kat_{ox}) umgewandelt wird. Wasserdampf inhibiert die MeOH-Oxidation und bei Temperaturen über 470 °C wird aus Formaldehyd und Sauerstoff Kohlenstoffmonoxid und Wasser gebildet. Beides hat niedrigere Formaldehyd-Ausbeuten zur Folge. Eine weitere Nebenreaktion ist die Überoxidation zu Ameisensäure.^[59]

Beim Silberkatalysator-Verfahren wird ebenfalls Luftsauerstoff als Oxidationsmittel verwendet. Der Katalysator ist in einem Festbett im Reaktor fixiert und besteht aus Silberkristallen oder -netzen. Die oxidative Dehydrierung von MeOH zu Formaldehyd ist endotherm und wird erst durch die hohen Temperaturen ermöglicht. Die benötigte Reaktionswärme wird in einem sekundären Schritt durch die Verbrennung des entstandenen H₂ zu H₂O erzeugt. Im Verfahren der BASF werden 97 – 98 % des MeOH umgesetzt. Dafür sind allerdings Temperaturen von 650 – 720 °C nötig und als Nebenreaktion findet in geringem Maße die Oxidation zur Ameisensäure statt. In anderen Verfahren findet eine unvollständige Umsetzung des Methanols (77 – 87 %) bei 590 – 650 °C statt. Dies hat den Vorteil, dass unerwünschte Nebenreaktionen unterdrückt werden, dafür muss aber das

nicht verbrauchte MeOH durch einen zusätzlichen Schritt destillativ zurückgewonnen werden.^[59]



Schema 2.11: Industrielle Verfahren zur Darstellung von Formaldehyd. (A) Formox-Prozess. (B) Silberkatalysierter Prozess.

Formaldehyd ist eine der wichtigsten Grundchemikalien der chemischen Industrie und wird für die Herstellung einer breiten Produktpalette verwendet. Der Verbrauch von Formaldehyd lag im Jahr 2011, basierend auf 100 wt % CH₂O, bei 13.1 Megatonnen und ist nach Anwendungsgebieten eingeteilt in Abbildung 2.1 dargestellt. Der Großteil wird für die Herstellung von Harzen verwendet, wie beispielsweise Aminoplasten (Harnstoff- und Melamin-Harze) oder Phenoplasten (Phenolformaldehyd-Harze). Auch wichtige chemische Zwischenprodukte wie 1,4-Butandiol **22**, MDI **23**, Pentaerythrit **24** und Urotropin **25** werden daraus synthetisiert (Abbildung 2.1). Zusätzlich findet es direkt als Formalin-Lösung sowie indirekt als Trioxan beziehungsweise Paraformaldehyd **26** in zahlreichen Synthesen Anwendung und wird als Wasserstoffspeicher diskutiert.^[59–61]

Ein weiteres Anwendungsgebiet von Formaldehyd ist die Synthese von Oxymethylenethern (OME), linearen Formaldehyd-Oligomeren, bei denen die Enden durch Methylbeziehungsweise Methoxy-Gruppen geschützt sind. OME lassen sich beispielsweise aus Trioxan und DMM⁹ herstellen. DMM ist das Dimethylacetal von Formaldehyd und lässt sich durch Acetalbildung mit MeOH erhalten. Als Dieselmotorkraftstoff oder Additiv in Treibstoffen lassen sich OME_n mit einer Kettenlänge von n = 3–5 anwenden. Sie weisen eine ähnliche Viskosität, Cetanzahl und einen ähnlichen Flammpunkt wie herkömmliche Kraftstoffe auf und können die Ruß- und NO_x-Bildung bei der Verbrennung in Dieselmotoren reduzieren.^[62–65] Als kürzester Vertreter der OME kann DMM auch direkt als Additiv eingesetzt werden.^[66]

Bei genauer Betrachtung der zweistufigen Syntheseroute von Formaldehyd über die MeOH-Oxidationsstufe wird deutlich, dass der Prozess nicht Atom-ökonomisch ist. Ein Äquivalent des für die Reduktion zu Methanol benötigten Wasserstoffs wird letztlich in

⁹Dimethoxymethan

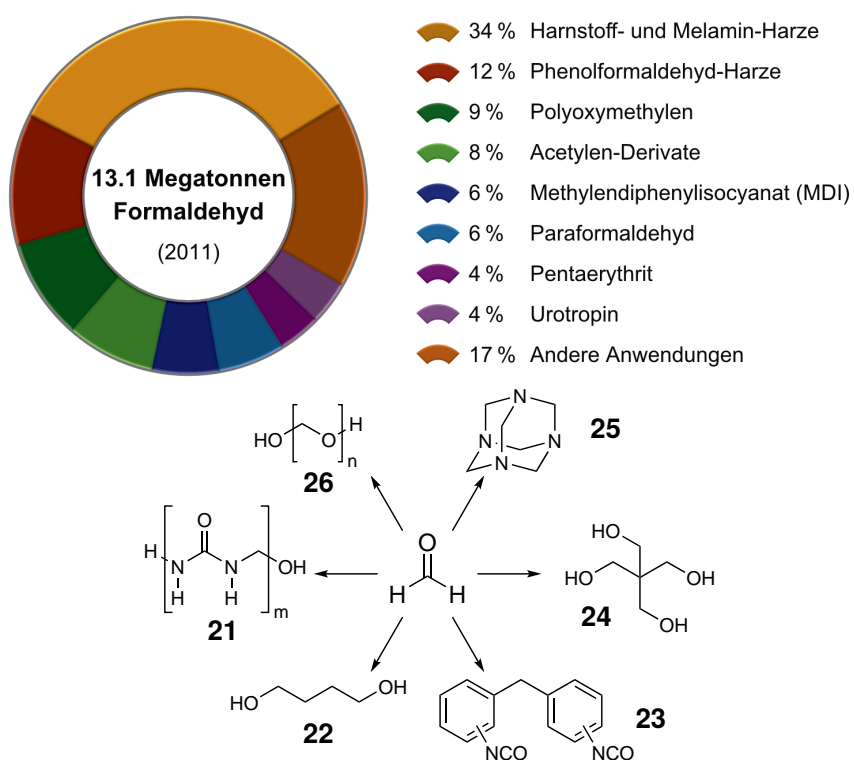
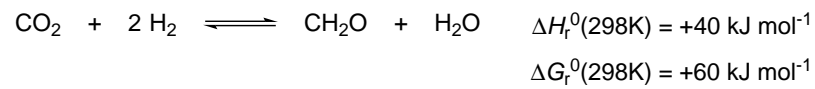


Abbildung 2.1: Oben: Übersicht zum globalen Formaldehyd-Verbrauch aus dem Jahr 2011, basierend auf 100 wt % CH_2O und nach Anwendungsgebieten eingeteilt. Unten: Chemische Strukturen einiger Beispielprodukte aus Formaldehyd.

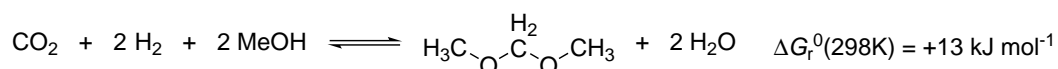
der Oxidation mit Sauerstoff verbrannt. Außerdem basiert das Verfahren ausgehend von Synthesegas gänzlich auf fossilen Ausgangsstoffen. Eine direkte katalytische Darstellung von Formaldehyd aus CO₂ ist daher erstrebenswert. Aufgrund der thermodynamischen und kinetischen Barriere ist die Umsetzung dieser Syntheseroute jedoch anspruchsvoll (Schema 2.12).^[22,66]



Schema 2.12: Direkte Synthese von Formaldehyd aus Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff.

2.3 Katalytische Reduktion von CO₂ zur Formaldehyd-Oxidationsstufe

Eine der größten Herausforderungen bei der Darstellung von Formaldehyd aus Kohlenstoffdioxid ist die hohe Anfälligkeit gegenüber einer Überreduktion zu Methanol.^[60] Aufgrund der positiven Gibbs-Energie der Reaktion (siehe ΔG_r^0 in Schema 2.12) sind in der Regel hohe Temperaturen und Partialdrücke von CO₂ und H₂ notwendig. Durch Abfangen von Formaldehyd als Derivat, zum Beispiel als Acetal, kann eine Überreduktion jedoch vermieden werden. Zusätzlich lässt sich die freie Aktivierungsenthalpie ΔG_r^0 dadurch absenken, wie in Schema 2.13 für die Bildung von DMM exemplarisch dargestellt.^[22] Im Folgenden sollen, ausgehend von Kohlenstoffdioxid, einige Strategien zur homogenkatalysierten Synthese von Formaldehyd beziehungsweise entsprechenden Analoga vorgestellt werden.¹⁰



Schema 2.13: Synthese des Formaldehyd-Synthons DMM aus Kohlenstoffdioxid, Wasserstoff und MeOH.

Im Jahr 2012 konnten Bontemps und Sabo-Etienne die Bildung von Bis(boryl)methylenacetal **27** in ¹H-NMR-spektroskopischen Messungen in der Reduktion von CO₂ beobachten (Schema 2.14 A). Neben dem Polyhydrid-Ruthenium-Katalysator **28a** wurde Pinalkolboran HBPin als Reduktionsmittel für die Umwandlung von ¹³C-isotopenmarkiertem CO₂ verwendet.^[71] Zwei Jahre später konnten sie mit Komplex **28b**, bei welchem die Tricyclohexylphosphin-Liganden (Cy) durch Cyclopentyl-Analoga (Cyp) ausgetauscht sind, in der gleichen Reduktion freies Formaldehyd nachweisen. Dieses wird jedoch bei längeren Reaktionszeiten weiter reduziert. Durch Zugabe eines sterisch anspruchsvollen aromatischen Amins (**29**) wurde das Imin **30** mit bis zu 74 % Ausbeute¹¹ erhalten (Schema 2.14 B), welches sich schließlich durch Hydrolyse in Formalin-Lösung umwandeln lässt.^[72] Eine ähnliche Hydroborierung von CO₂ konnte auch mit Eisen-, Cobalt- und Nickel-Komplexen erzielt werden.^[73,74]

In den Jahren 2013 und 2014 konnten die Gruppen von Berke sowie Piers frustrierte Lewis-Paare für die selektive Hydrosilylierung von CO₂ verwenden, welche von Rhenium- beziehungsweise Scandium-Komplexen und B(C₆F₅)₃ abgeleitet sind.^[75,76]

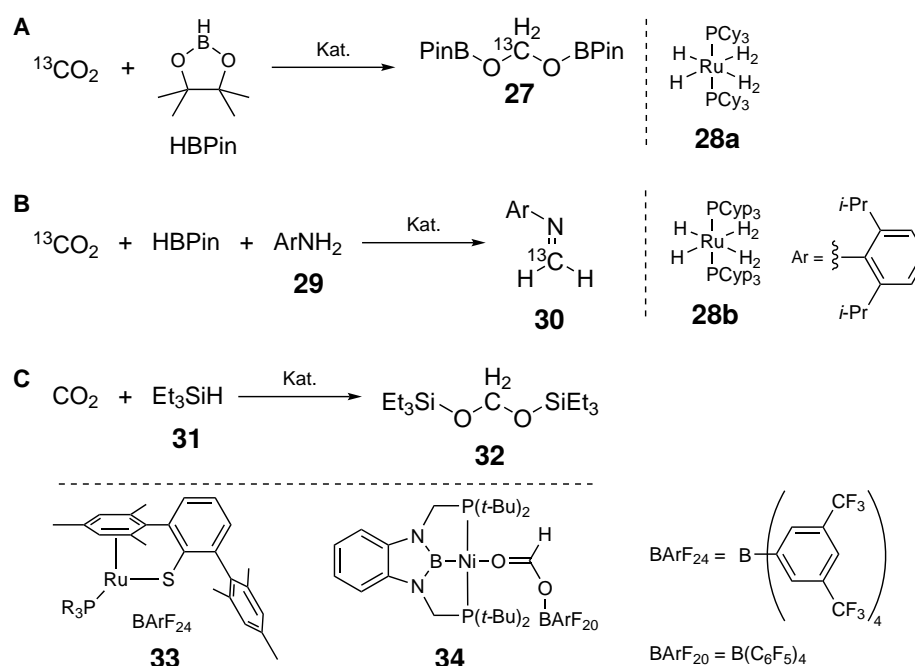
Im Jahr 2015 verwendeten Oestreich *et al.* den Ruthenium-Thiophenyl-Komplex **33** mit Triethylsilan **31** zur Reduktion von CO₂ zum Bis(silyl)acetal **32**. Nach 4 Stunden konnte

¹⁰Einige wenige heterogene Katalysatorsysteme, basierend auf geträgerten Übergangsmetalllegierungen, sind für die Reduktion von CO₂ mit H₂ zur Formaldehyd-Oxidationsstufe ebenfalls bekannt.^[67–70]

¹¹Bezogen auf ¹³CO₂.

ein Umsatz von über 99 % des Silans zu **32** beobachtet werden. Als Nebenprodukte wurden nach längeren Reaktionszeiten auch Triethylsilylformiat und Methoxytriethylsilan beobachtet.^[77] López-Serrano und Rodríguez konnten mit dem Nickel-Katalysator **34** unter vergleichbaren Bedingungen ebenfalls Acetal **32** erhalten.^[78]

Diese Arbeiten sind von hohem wissenschaftlichem Interesse, jedoch weniger relevant für eine industrielle Anwendungen, da stöchiometrische Mengen eines Reduktionsmittels verwendet werden.



Schema 2.14: Katalytische Reduktion von CO₂ zur Formaldehyd-Oxidationsstufe mit verschiedenen Reduktionsmitteln. **(A)** Umwandlung mit Pinakolboran HBPIn zu Bis(boryl)methylenacetal **27**. **(B)** Reduktion mit HBPIn und einem aromatischen Amin zum Imin **30**. **(C)** Umwandlung mit Triethylsilan **31** zum Bis(silyl)acetal **32** mit einem Ruthenium- beziehungsweise Nickel-Katalysator.

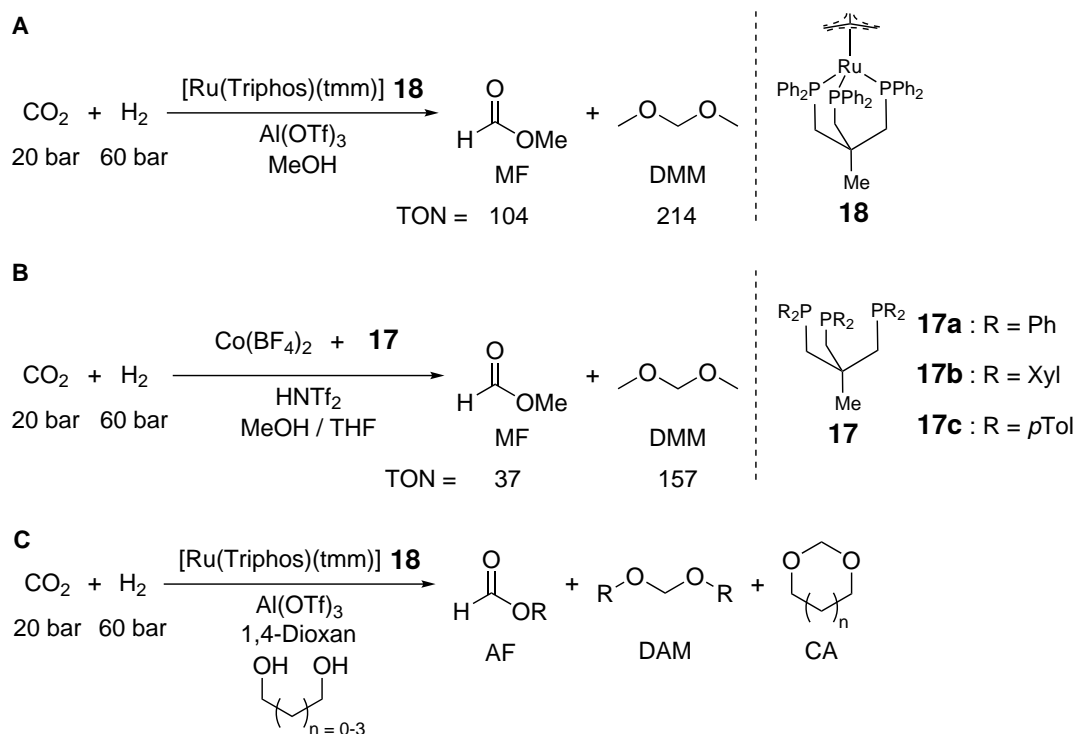
Bereits im Jahr 1989 wurde die homogenkatalysierte Reduktion von CO₂ mit H₂ zu Formaldehyd das erste Mal beschrieben. Durch den Einsatz eines Ruthenium(III)-EDTA-Komplex in wässriger Lösung wurden bei 40 °C Ameisensäure und Formaldehyd gebildet. Allerdings zerfallen beide Produkte im weiteren Reaktionsverlauf zu CO und H₂O. Da die Zerfallsraten sogar höher liegen als die Raten der Bildung, ist dieses System nicht für die Darstellung von Formaldehyd geeignet.^[79]

Erst im Jahr 2016 konnte Kohlenstoffdioxid mit Wasserstoff selektiv zur Formaldehyd-Oxidationsstufe durch ein homogenes Katalysatorsystem umgewandelt werden. Die

Gruppen von Klankermayer und Leitner verwendeten dafür den Ruthenium-Triphos-Komplex **18** in Kombination mit der Lewis-Säure Al(OTf)₃ bei 20 bar CO₂, 60 bar H₂ und 80 °C (Schema 2.15 A). Das Produkt DMM wurde mit einer maximalen TON von 214 erhalten. Als einziges Neben- beziehungsweise Zwischenprodukt in dieser Reaktion entsteht MF. Die Lewis-Säure wird für die Veresterung sowie für die Acetalbildung benötigt.^[80]

Klankermayer *et al.* konnten 2017 zeigen, dass die Reaktion auch mit einem Cobalt(II)-Katalysator bei 100 °C möglich ist (Schema 2.15 B). Die Aktivität lag dabei zwar mit einer maximalen TON für DMM von 157 niedriger (mit Ligand **17c**), aber die Selektivität (Verhältnis DMM / MF) war höher als für das Ruthenium-System. Der Katalysator wurde aus Co(BF₄)₂ · 6 H₂O und verschiedenen Triphos-Liganden **17** mit Ph- (**a**) Xyl- (**b**) oder *p*Tol-Gruppen (**c**) *in situ* gebildet. Zusätzlich konnte für das Katalysatorsystem gezeigt werden, dass sich MF mit bis zu 56 % Umsatz in DMM umwandeln lässt.^[81] Für beide Systeme konnten verschiedene Alkohole verwendet werden, mit MeOH wurden jedoch die besten Ergebnisse erzielt.

Unter Verwendung des Ruthenium-Triphos-Katalysators **18** konnte im Jahr 2019 außerdem gezeigt werden, dass mit Diolen aus Biomasse die cyclischen beziehungsweise linearen Acetale hergestellt werden können (Schema 2.15 C). Mit Ethylenglykol und 1,3-Propandiol sowie bei längeren Reaktionszeiten wurden bevorzugt die cyclischen Acetale (CA) gebildet, wohingegen die linearen Dialkoxymethane (DAM) bei längeren Ketten zwischen den Alkoholgruppen und kürzeren Reaktionszeiten beobachtet wurden. Daraus wurde geschlossen, dass die Diole in der inter- und intramolekularen Acetalbildung konkurrieren.^[82]

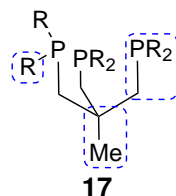


Schema 2.15: Homogene Katalysatorsysteme für die Reduktion von CO₂ mit H₂ zur Formaldehyd-Oxidationsstufe unter Verwendung von Triphos-Liganden. Der Alkohol wird sowohl für die Veresterung zu den Alkylformiaten (AF) als auch für die Bildung der Dialkoxymethane (DAM) benötigt. **(A)** Als Katalysator wurde der Ruthenium-Triphos-Komplex **18** und als Additiv Al(OTf)₃ verwendet. Die besten Ergebnisse wurden mit MeOH erzielt. **(B)** Verwendung von Co(BF₄)₂ in Kombination mit den Triphos-Liganden **17a–c** und HNTf₂. Die besten Ergebnisse wurden mit MeOH erzielt. **(C)** Verwendung verschiedener Dirole aus Biomasse für die Synthese cyclischer (CA) und linearer Acetale (DAM).

3 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung und Untersuchung von homogenen Katalysator-Systemen, welche die reduktive Transformation von Kohlenstoffdioxid mit Wasserstoffgas als Reduktionsmittel zur Formaldehyd-Oxidationsstufe katalysieren. Als Produkt wird Formaldehyd bevorzugt oder sein Dimethylacetal DMM, welches sich einfach in Formaldehyd umwandeln lässt.

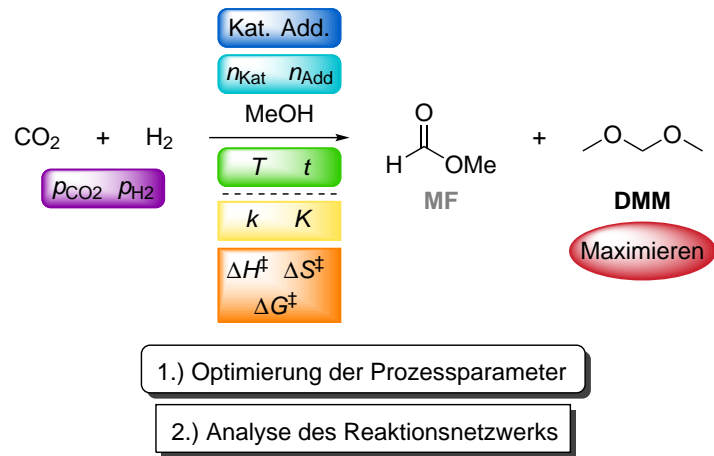
Zunächst sollen die strukturellen Voraussetzungen untersucht und ein Leitmotiv für die Katalysatoren identifiziert werden. Dafür dient der Triphos-Ligand **17** beziehungsweise der Komplex $[\text{Ru}(\text{Triphos})(\text{tmm})]$ **18** als Ausgangspunkt, der bereits von Leitner und Klankermayer für die Reduktion von CO_2 zu verschiedenen Dialkoxymethanen (DAM) verwendet wurde.^[80] Durch Variation der an das Zentralatom koordinierenden Phosphin-Einheiten sowie durch Modifikation des Rückgrats sollen weitere Liganden erhalten werden (Schema 3.1). Mittels anschließender Komplexierung an das Zentralatom Ruthenium soll eine Katalysatorbibliothek aufgebaut werden.



Schema 3.1: Übersicht der geplanten Modifikationen an der Struktur eines Triphos-Liganden.

In einer Voruntersuchung auf ihre Aktivität in der Reduktion von CO_2 sollen aus den synthetisierten Komplexen die vielversprechendsten identifiziert werden. Anschließend sollen die Prozessparameter der Katalyse optimiert (1. in Schema 3.2) und die untersuchten Katalysatoren hinsichtlich ihrer strukturellen und katalytischen Eigenschaften untereinander verglichen werden.

Ein weiteres Ziel ist die Aufklärung des Reaktionsnetzwerks, welches der katalytischen Umwandlung von CO_2 zugrunde liegt (2. in Schema 3.2). Dafür soll der Verlauf der Reaktion mittels *in situ* Messungen beobachtet werden. Mithilfe der analytischen Daten soll zum einen ein kinetisches Modell erstellt und zum anderen sollen die Aktivierungsparameter der wichtigsten Teilschritte ermittelt werden. Die Ergebnisse sollen anschließend



Schema 3.2: Übersicht zu den geplanten Untersuchungen der katalytischen Umsetzung von CO_2 zum Formaldehyd-Analogon Dimethoxymethan (DMM).

für die Vorhersage von Reaktionsverläufen weiterer Kombinationen an Reaktionsparametern genutzt werden, um dadurch zusätzliche Erkenntnisse für die Prozessoptimierung zu gewinnen.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Identifizierung geeigneter Katalysatoren

4.1.1 Synthese der Katalysatoren

Für die Umwandlung von Kohlenstoffdioxid zu Formaldehydderivaten wurden strukturell modifizierbare Ruthenium-Komplexe synthetisiert und dabei sterische sowie elektronische Eigenschaften der potentiellen Katalysatoren variiert. Alle Zielkomplexe basieren auf einem von der Triphos-Grundstruktur abgeleiteten tripodalen und tridentaten Liganden, Ruthenium als Zentralatom sowie dem doppelt geladenen tmm^{12} als Gegenion.

Zunächst wurde das Rückgrat des weitverbreiteten Triphos-Liganden in Kombination mit Variationen der sterischen und elektronischen Eigenschaften in den koordinierenden Phosphin-Einheiten verändert. Als Motiv diente der *N*-Triphos-Ligand¹³ **37** aufgrund seiner vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten^[83] sowie der simplen und einfach modifizierbaren Syntheseroute. In dessen Rückgrat befindet sich anstelle des verbrückenden Kohlenstoffs ein Stickstoffatom, welches die drei Liganden-Arme miteinander verbindet. Die Darstellung der vier *N*-Triphos-Liganden erfolgte nach einem zweistufigen Syntheseplan, den Gade *et al.* beschrieben haben (Schema 4.1 A–D).^[84] Die jeweiligen Phosphine **35a–d** mit den Ph-, *o*Tol-, *p*Tol- beziehungsweise Mes-Gruppen wurden durch Umsetzung mit Formaldehyd in Gegenwart von Salzsäure mit einer Ausbeute von 54 bis 95 % in die gegenüber Luft und Feuchtigkeit stabilen Phosphoniumsalze **36a–d** überführt.^[85,86] Die Liganden *N*-Triphos^{Ph} **37a**, *N*-Triphos^{*o*Tol} **37b** und *N*-Triphos^{*p*Tol} **37c** wurden durch Umsetzung von **36a–c** mit Triethylamin und Ammoniumchlorid mit guten bis sehr guten Ausbeuten (74 – 90 %) erhalten. Der Ligand *N*-Triphos^{Mes} **37d** konnte nach dieser Vorschrift nicht synthetisiert werden, da im zweiten Schritt durch die Zugabe von Triethylamin Formaldehyd abgespalten wurde. Dadurch entstand die Ausgangsverbindung Dimesitylphosphin **35d**. Stattdessen wurde *N*-Triphos^{Mes} **37d** durch Umsetzung des lithiierten Phosphins mit Tris(chlormethyl)amin **38** mit 38 % Ausbeute synthetisiert, wobei **38** vorher aus Urotropin **25** und Phosphorpentachlorid hergestellt wurde (Schema 4.1 D).^[87,88]

¹²Trimethylenmethan Dianion

¹³Die Benennung der Liganden in dieser Arbeit folgt nicht der IUPAC-Nomenklatur, sondern einer von dem Trivialnamen Triphos abgeleiteten Systematik.

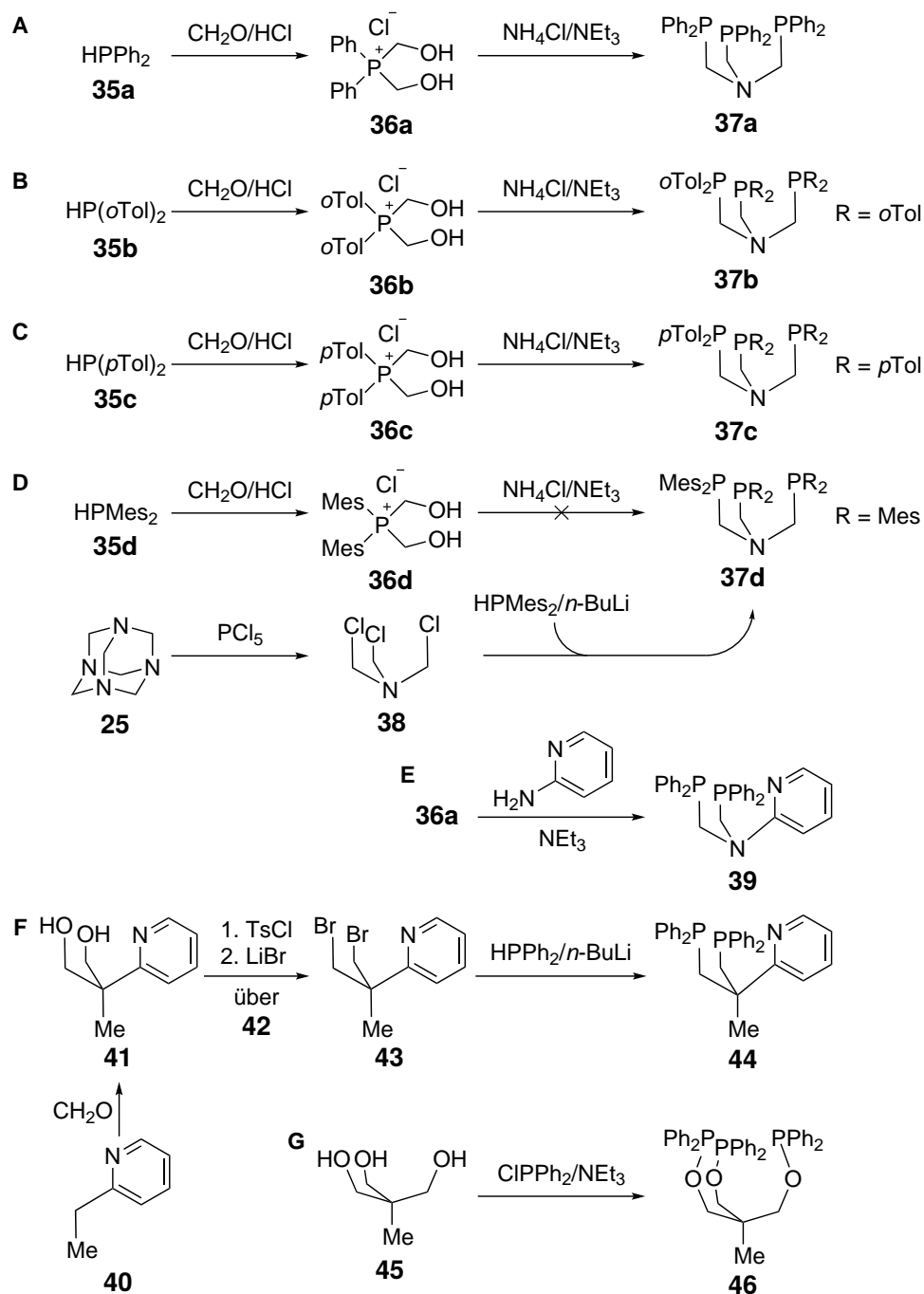
Des Weiteren wurde eine der Phosphin-Einheiten gegen eine hemilabile Py-Gruppe ausgetauscht, um die koordinierenden Eigenschaften und die Aktivität des resultierenden Komplexes zu verändern. Der Ligand Py-*N*-Diphos^{Ph} **39** wurde ebenfalls unter Verwendung des Phosphoniumsalzes **36a** hergestellt (Schema 4.1 E). Dafür wurde in der Durchführung Ammoniumchlorid durch 2-Aminopyridin ersetzt (50 % Ausbeute). Das Analogon Py-Diphos^{Ph} **44** mit Kohlenstoff im Rückgrat wurde, basierend auf der Arbeit von Doherty *et al.*, in einem optimierten Verfahren ausgehend von 2-Ethylpyridin **40** synthetisiert (Schema 4.1 F).^[89] Durch Reaktion von Formaldehyd mit **40** entsteht 2-Methyl-2-(pyridin-2-yl)propan-1,3-diol **41**, welches nach Reaktion mit *para*-Toluolsulfonsäurechlorid in **42** und darauffolgendem Tosylat-Bromid-Austausch zu **43** umgewandelt wurde. Die anschließende Substitution der Bromide mit dem *in situ* hergestellten Lithiumdiphenylphosphid ergab Ligand **44** mit 7 % Ausbeute nach der vierstufigen Synthese.

Durch Änderung der Phosphin- in Phosphinit-Gruppen wurden die elektronischen und koordinierenden Eigenschaften des Liganden modifiziert. Der tridentate Phosphinit-Ligand Triphos^{OPh2} **46** wurde nach einer Vorschrift von Marchand-Brynaert *et al.* synthetisiert (Schema 4.1 G).^[90] Die Reaktion von 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)ethan **45** mit Chlorodiphenylphosphin in Gegenwart von Triethylamin ergab **46** mit 34 % Ausbeute.

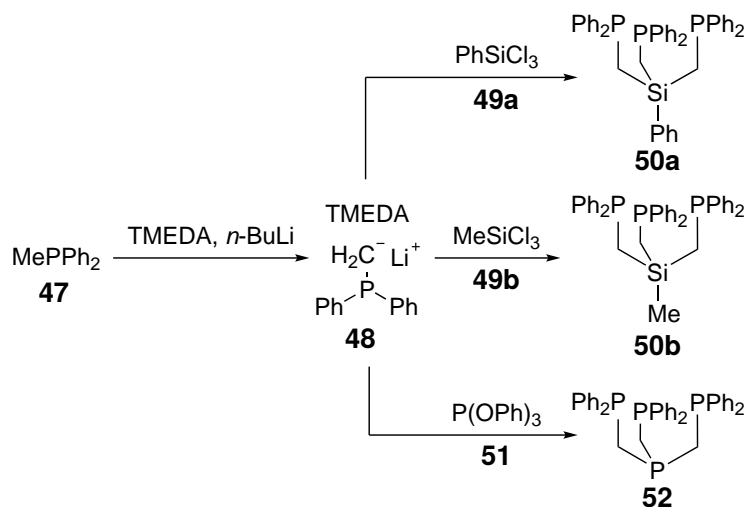
Zuletzt wurden die apikalen Atome im Liganden-Rückgrat innerhalb der Hauptgruppen von Kohlenstoff zu Silicium beziehungsweise von Stickstoff zu Phosphor ausgetauscht, um weitere Hetero-Triphos-Liganden zu erhalten und diese innerhalb der Ruthenium-Komplexe hinsichtlich ihrer strukturellen und katalytischen Eigenschaften untereinander vergleichen zu können. Die Darstellung der Silicium- und Phosphor-Triphos-Liganden **50a,b** und **52** erfolgte in einem modularen zweistufigen Verfahren basierend auf Veröffentlichungen der Gruppen von Tilley,^[91] LaBelle,^[92] Gramlich^[93] und Álvarez,^[94] und ist in Schema 4.2 dargestellt. Die Deprotonierung der Methylgruppe von Methyl-diphenylphosphin **47** unter Verwendung von *n*-BuLi und TMEDA¹⁴ führte zum Ph₂PMeLi-TMEDA-Komplex **48**. Dieser wurde ohne analytische Charakterisierung anschließend direkt in einer nukleophilen Substitution zu den entsprechenden Hetero-Triphos-Verbindungen umgesetzt. Die Reaktion mit Phenyl- beziehungsweise Methyltrichlorsilan **49a,b** ergab die *Si*-Triphos^{Ph}-Liganden **50a,b** in 71 und 90 % Ausbeute. Unter Verwendung von Triphenylphosphit **51** konnte *P*-Triphos^{Ph} **52** mit 66 % Ausbeute hergestellt werden.

Die Ruthenium-Komplexe wurden nach einem Protokoll von Klankermayer und Leitner synthetisiert.^[95,96] Die entsprechenden Liganden wurden jeweils mit dem Ruthenium-Vorläufer [Ru(2-methylallyl)₂(COD)] **53** in Toluol auf 110 °C erhitzt (Schema 4.3). Bei dieser Temperatur wird ein Proton von einem 2-Methylallyl-Liganden auf den anderen

¹⁴*N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin



Schema 4.1: Schematische Übersicht über die Syntheserouten der dargestellten Diphos und Triphos Liganden mit Kohlenstoff beziehungsweise Stickstoff im Liganden-Rückgrat.



Schema 4.2: Schematische Übersicht über die Syntheserouten der dargestellten Triphos-Liganden mit Silicium beziehungsweise Phosphor im Liganden-Rückgrat.

übertragen. Das so gebildete Isobuten geht in die Gasphase über und $\eta^4\text{-tmm}$ sowie die drei Phosphine des Triphos-Liganden koordinieren an das Metallzentrum.^[97–100] Die beiden *N*-Triphos-Komplexe **54a,c** wurden nach 3 beziehungsweise 4 Tagen mit 44 und 21 % Ausbeute isoliert. Die Verbindungen **54b,d** der entsprechenden Liganden **37b,d** mit den *o*Tol- beziehungsweise Mes-Gruppen an den koordinierenden Phosphin-Einheiten konnten dagegen nicht rein erhalten werden. Daher wurde versucht, diese bei den nachfolgenden katalytischen Untersuchungen *in situ* aus äquimolaren Stoffmengen des Liganden und des Ruthenium-Vorläufer-Komplexes **53** zu bilden.

Die Komplexe **55**, **56** und **57** der Pyridyl- und Phosphinit-Liganden wurden nach 3 bis 8.5 Stunden mit 33 bis 64 % Ausbeute isoliert. Erstaunlicherweise eliminierte der Komplex **55** nach dreistündigem Erhitzen kein Isobuten, was durch NMR- und massenspektrometrische Analysen erkannt wurde. Die beiden Phosphin-Gruppen des Liganden **39** sowie beide 2-Methylallyl-Anionen koordinierten an das Ruthenium-Zentrum, während der Pyridyl-Stickstoff dazu nicht in der Lage war. Möglicherweise ist die Struktur des *N*-Diphos-Liganden zu flexibel, wodurch der 2-Methylallyl-Ligand nicht verdrängt und als Isobuten abgespalten werden konnte, oder die Reaktionszeit war mit 3 Stunden nicht lang genug.

Mit dem kommerziell erhältlichen Triphos^{Ph}-Ligand **17a** wurde $[\text{Ru}(\text{Triphos}^{\text{Ph}})(\text{tmm})]$ **18** nach 4 Stunden mit einer Ausbeute von 62 % hergestellt. Die Komplexe mit den Silicium- und Phosphoranaloga wurden mit 60 % (**58a**), 56 % (**58b**) sowie 16 % Ausbeute (**59**) nach 5 bis 15 Stunden erhalten. Die niedrige Ausbeute von **59** lässt sich auf seine Empfindlichkeit gegenüber Oxidation mit Luftsauerstoff und Feuchtigkeit sowie

die damit verbundene mühsame Aufarbeitung zurückführen.

Die röntgenkristallographischen Strukturen von **54c** (Abbildung 4.1) und **58a,b** bestätigen die erwartete, verzerrte oktaedrische Molekülgeometrie,¹⁵ die bereits für die beiden Komplexe [Ru(Triphos^{Ph})(tmm)] **18** und [Ru(N-Triphos^{Ph})(tmm)] **54a** berichtet wurde.^[101,102] Die erhaltenen Strukturen erklären die Schwierigkeiten beim Zugang zu den Komplexen **54b,d** der N-Triphos-Liganden mit den *o*Tol- beziehungsweise Mes-Gruppen an den Phosphin-Einheiten. Aufgrund der räumlichen Nähe der *ortho*-ständigen Methylgruppen werden die sterischen und abstoßenden Kräfte zu stark für eine effektive Komplexierung der Phosphine.

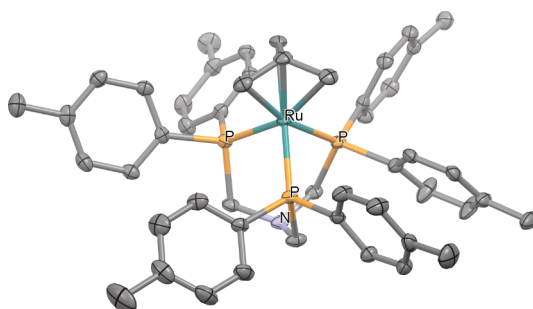
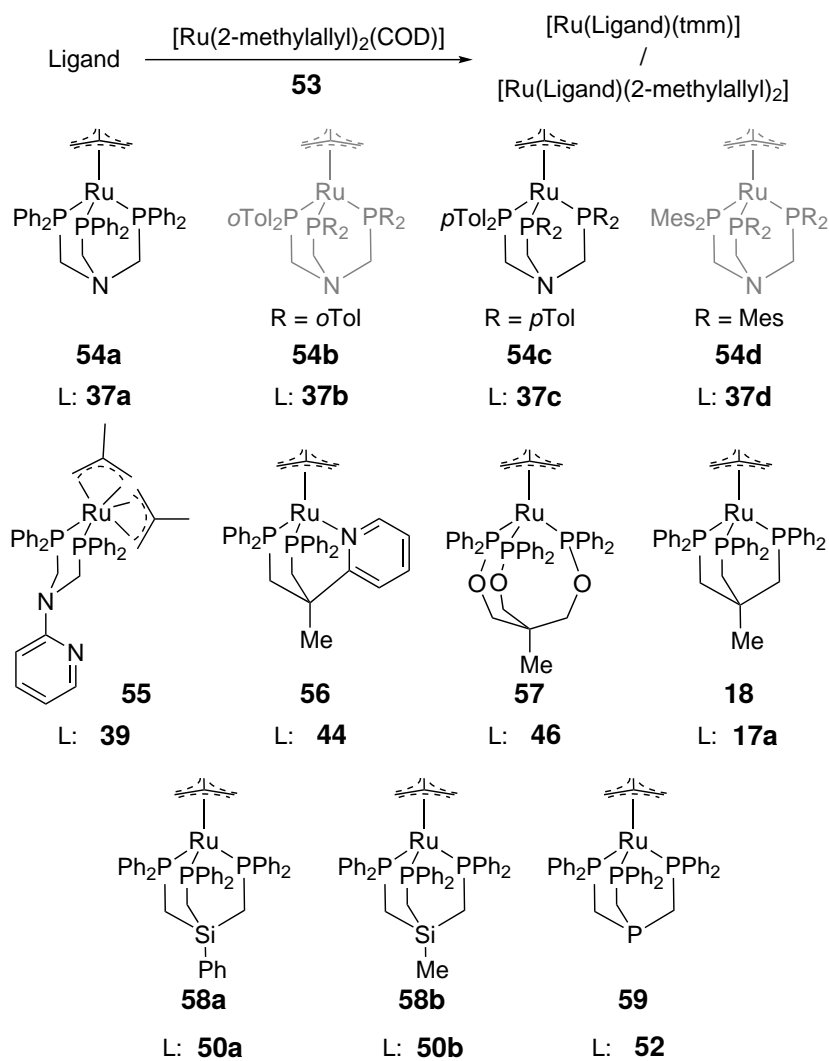


Abbildung 4.1: Molekulare Struktur des Komplex [Ru(N-Triphos^{*o*Tol})(tmm)] **54c** im Festkörper. Die Wasserstoffatome sowie das fehlgeordnete Lösungsmittelmolekül Chloroform sind ausgeblendet und die thermischen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt (grau: Kohlenstoff; orange: Phosphor; türkis: Ruthenium; violett: Stickstoff).

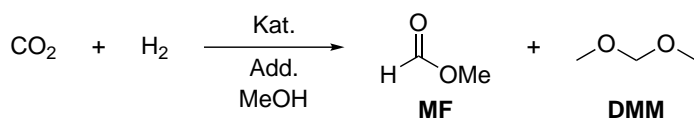
¹⁵Siehe auch Abbildung 4.4 auf Seite 36 für die Struktur der Komplexe **58a,b**.



Schema 4.3: Übersicht der synthetisierten Ruthenium-Komplexe für die reduktive Umwandlung von CO_2 zu DMM. Die in grau dargestellten Komplexe **54b,d** konnten nicht auf dieser Syntheseroute erhalten werden und wurden für die katalytischen Untersuchungen *in situ* gebildet.

4.1.2 Voruntersuchung der synthetisierten Komplexe

Die synthetisierten Ruthenium-Komplexe wurden auf ihre Aktivität in der reduktiven Transformation von CO₂ zu DMM getestet (Schema 4.4). Als Ausgangspunkt wurden die von Leitner *et al.* ermittelten Reaktionsparameter verwendet.¹⁶ Die Katalysen wurden dementsprechend über 18 Stunden bei 80 °C mit 1.50 μmol Katalysator, 6.25 μmol Al(OTf)₃ sowie unter Verwendung von 60 bar H₂ und 20 bar CO₂ in 0.5 mL MeOH durchgeführt.^[80]



Schema 4.4: Untersuchte katalytische Transformation von CO₂ zu DMM.

Bereits unter diesen nicht-optimierten Bedingungen erbrachten die Katalysen mit [Ru(*N*-Triphos^{Ph})(tmm)] **54a** und [Ru(*N*-Triphos^{*p*Tol})(tmm)] **54c** höhere TON für DMM und MF als das [Ru(Triphos^{Ph})(tmm)]-System. Der Komplex [Ru(*N*-Triphos^{Ph})(tmm)] **54a** zeigte die besten Ergebnisse mit einer TON für DMM von 292 und einer TON für MF von 112 (Tabelle 4.1 Eintrag 3). Die Modifikation der Arylgruppen der Phosphine im Komplex [Ru(*N*-Triphos^{*p*Tol})(tmm)] **54c** führte zu einer leicht verringerten Aktivität im Vergleich zu **54a** (Tabelle 4.1 Eintrag 5).

Die niedrigen TON, die mit [Ru(*N*-Triphos^{*o*Tol})(tmm)] **54b** und [Ru(*N*-Triphos^{Mes})(tmm)] **54d** erhalten wurden, lassen sich durch die *in situ* Strategie zur Bildung der Komplexe erklären (Tabelle 4.1 Einträge 4 und 6). Offenbar ist die Komplexierung durch die Liganden unter diesen katalytischen Bedingungen nicht durchführbar und die Phosphine können aufgrund der *ortho*-ständigen Methylgruppen nicht an das Ruthenium-Zentrum koordinieren.

Die Komplexe [Ru(Py-*N*-Diphos^{Ph})(2-methylallyl)₂] **55** und [Ru(Py-Diphos^{Ph})(tmm)] **56** zeigten eine geringe Aktivität für die Bildung von DMM, während die TON für MF moderat war (Tabelle 4.1 Einträge 7 und 8). Insbesondere für **56** war die TON_{MF} mit 105 bemerkenswert hoch. Interessanterweise zeigte der Komplex **55** überhaupt Aktivität, obwohl der Ligand **39** nur zweizählig koordinierte. Der Komplex [Ru(Triphos^{OPPh₂})(tmm)] **57** zeigte eine moderate Aktivität für beide Produkte (Tabelle 4.1 Eintrag 9).

Die Komplexe **58a** und **58b** mit den Silicium-Triphos-Analoga zeigten eine vielversprechende Aktivität bezüglich DMM, beim Phosphor-Analogon **59** fiel diese allerdings etwas geringer aus (Tabelle 4.1 Einträge 10 – 12).

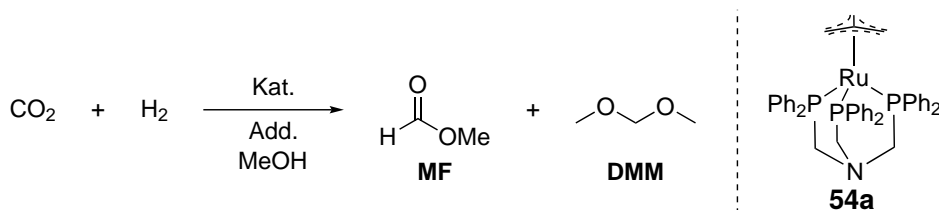
¹⁶Die Stoffmengen des Katalysators sowie des Additivs sind auf ein geringeres Lösungsmittelvolumen heruntergerechnet.

Tabelle 4.1: Ergebnisse der katalytischen Voruntersuchungen der synthetisierten Ruthenium-Komplexe.

Eintrag	Katalysator	TON _{DMM}	TON _{MF}
1 ^a	[Ru(Triphos ^{Ph})(tmm)] 18	214	104
2 ^b	Co(BF ₄) ₂ / Triphos ^{pTol} 17c	157	37
3	[Ru(<i>N</i> -Triphos ^{Ph})(tmm)] 54a	292 ± 25	112 ± 4
4 ^c	[Ru(2-methylallyl) ₂ (COD)] 53 / <i>N</i> -Triphos ^{oTol} 37b	2 ± 0	22 ± 0
5	[Ru(<i>N</i> -Triphos ^{pTol})(tmm)] 54c	221 ± 40	90 ± 25
6 ^c	[Ru(2-methylallyl) ₂ (COD)] 53 / <i>N</i> -Triphos ^{Mes} 37d	3 ± 2	6 ± 1
7	[Ru(Py- <i>N</i> -Diphos ^{Ph})(2-methylallyl) ₂] 55	7 ± 4	39 ± 4
8	[Ru(Py-Diphos ^{Ph})(tmm)] 56	5 ± 0	105 ± 6
9	[Ru(Triphos ^{OPPh₂})(tmm)] 57	32 ± 10	83 ± 7
10 ^d	[Ru(^{Ph} Si-Triphos ^{Ph})(tmm)] 58a	154	70
11 ^d	[Ru(^{Me} Si-Triphos ^{Ph})(tmm)] 58b	183	74
12 ^d	[Ru(<i>P</i> -Triphos ^{Ph})(tmm)] 59	91	68

Die TON wurden mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Bei Angabe der TON mit Fehler handelt es sich um den Mittelwert mit Standardabweichung aus drei Experimenten. Katalysebedingungen: T = 80 °C, p_{H₂} = 60 bar, p_{CO₂} = 20 bar, n_{Kat} = 1.50 μmol, n_{Add} = 6.25 μmol Al(OTf)₃, V_{MeOH} = 0.5 mL, t = 18 h. ^aDaten aus Literatur.^[80] ^bDaten aus Literatur.^[81] T = 100 °C; n_{Kat} = 15.0 μmol Co(BF₄)₂·6 H₂O, n_L = 16.5 μmol Triphos^{pTol} **17c**, n_{Add} = 45.0 μmol HNTf₂, V_{THF} = 1.0 mL, V_{MeOH} = 2.0 mL, t = 22 h. ^cDer Katalysator wurde *in situ* aus äquimolaren Stoffmengen (je 1.50 μmol) des Ruthenium-Vorläufers **53** und des Liganden gebildet. ^dErgebnisse für T = 90 °C.

4.2 Screening der Reaktionsbedingungen für $[\text{Ru}(\text{N-Triphos}^{\text{Ph}})(\text{tmm})]$



Schema 4.5: Untersuchte katalytische Transformation von CO_2 zu DMM mit Katalysator $[\text{Ru}(\text{N-Triphos}^{\text{Ph}})(\text{tmm})]$ **54a**.

Basierend auf den vielversprechenden Ergebnissen mit Komplex **54a** (Tabelle 4.1 Eintrag 3) wurden die Bedingungen der Katalyse hinsichtlich Temperatur (T), Partialdruck von H_2 und CO_2 (p_{H_2} , p_{CO_2}), Reaktionszeit (t), Additiv (Add.) sowie Stoffmenge an Katalysator und Lewis-Säure (n_{Kat} , n_{Add}) nacheinander optimiert. Alle Experimente wurden dreifach durchgeführt, um die Wiederholbarkeit der Katalyse für den experimentellen Aufbau sowie der Analyse zu gewährleisten.¹⁷

Zuerst wurde der Einfluss der Temperatur in einem Bereich zwischen 20 und 120 °C untersucht (Abbildung 4.2 A). Die TON ist sowohl für DMM als auch für MF stark temperaturabhängig, wobei die höchste TON_{DMM} zwischen 85 und 90 °C und die höchste TON_{MF} bei 70 °C beziehungsweise vermutlich bei einer niedrigeren Temperatur liegt. Die TON für DMM lag bei 85 und 90 °C jeweils über 300. Bemerkenswert ist, dass der Katalysator sogar bei 20 °C Aktivität zeigte. Die Temperatur von 90 °C ($\text{TON}_{\text{DMM}} = 310$, $\text{TON}_{\text{MF}} = 85$) wurde für die weitere Optimierung gewählt, da hierbei eine hohe Aktivität mit einer guten Selektivität (Verhältnis DMM / MF) einhergeht.

Als nächstes wurde der Partialdruck von H_2 zwischen 40 und 100 bar variiert. Die anderen Parameter wurden dafür konstant gehalten (Abbildung 4.2 B). Die TON für DMM lag bei 90 bar H_2 am höchsten ($\text{TON}_{\text{DMM}} = 363$, $\text{TON}_{\text{MF}} = 92$), weshalb dieser Wasserstoff-Partialdruck für alle weiteren Experimente verwendet wurde. Für MF wird die Aktivität generell kaum durch p_{H_2} beeinflusst und die TON ist bei Drücken von über 50 bar H_2 sogar innerhalb des Fehlerbereichs identisch.

Der Einfluss des Kohlenstoffdioxid-Partialdrucks wurde anschließend untersucht, indem der verwendete Druck zwischen 5 und 40 bar verändert wurde (Abbildung 4.2 C). Die Ergebnisse zeigen eine starke Abhängigkeit der Katalysatoraktivität vom CO_2 -Druck. Sowohl die TON für DMM als auch die für MF nahm mit steigendem CO_2 -Druck zu.

¹⁷Die Katalyseergebnisse aller Experimente mit Wiederholungen sowie entsprechender Analytik sind in [103] veröffentlicht.

4 Ergebnisse und Diskussion

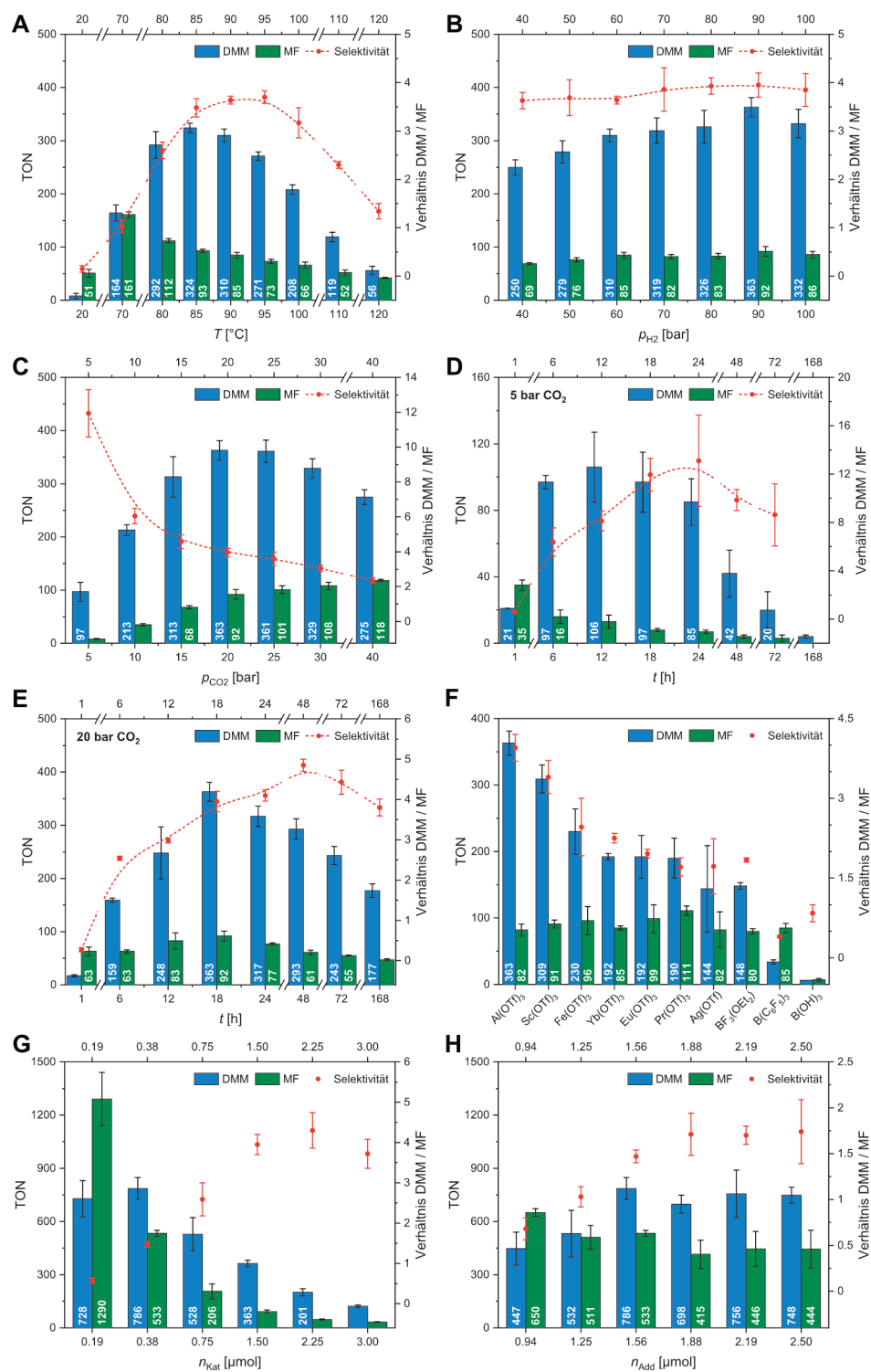


Abbildung 4.2: Übersicht der Screeningergebnisse des Katalysators $[Ru(N-Triphos^Ph)(tmm)]$ **54a** in der reduktiven Transformation von CO_2 zu DMM.

Die TON_{DMM} erreichte ein Maximum bei 20 bar CO_2 , wohingegen die TON_{MF} bis 40 bar CO_2 anstieg. Aufgrund der sehr geringen MF-Bildung bei niedrigen CO_2 -Drücken lag die Selektivität für DMM mit 5 bar CO_2 bei über 90 %.

In der Literatur beschriebene Untersuchungen deuten darauf hin, dass die katalytische Hydrierung von CO_2 mit dem $[Ru(Triphos^{Ph})(tmm)]$ -System (Komplex **18**) selektiv auf der Formaldehyd-Oxidationsstufe endet.^[80] In Kombination mit der hohen Produktselektivität, welche durch niedrige CO_2 -Drücke erreicht werden konnte, stellt die Erhöhung der Reaktionszeit auf mehrere Tage einen vielversprechenden Ansatz zur Steigerung der Aktivität gegenüber DMM dar. Deshalb wurde als nächstes der Einfluss der Reaktionszeit auf die Produktverteilung bei 5 bar CO_2 untersucht (Abbildung 4.2 D). Überraschenderweise stiegen die TON jedoch nicht kontinuierlich an. Für DMM durchläuft die TON nach bereits 12 Stunden ein Maximum, während sie im Falle von MF sogar schon nach 1 Stunde ihren maximalen Wert erreichte und anschließend kontinuierlich abnahm. Nach 168 Stunden konnte fast kein Produkt, aber auch keine Abbauprodukte in den 1H -NMR-Spektren nachgewiesen werden.

Dies lässt die Vermutung zu, dass im Laufe der Reaktion eine Desaktivierung des Katalysators erfolgt und die dabei entstehende Spezies noch in der Lage ist, die gebildeten DMM und MF in andere Verbindungen umzuwandeln, wie zum Beispiel MeOH. Der Frage nach möglichen Nebenreaktionen und Abbauprodukten in der untersuchten Reaktion wurde vorerst nicht weiter nachgegangen. Die Thematik wird in Kapitel 4.6 wieder aufgegriffen. Es wurde stattdessen die Abhängigkeit der Produktverteilung von der Reaktionszeit der Katalyse bei 20 bar CO_2 untersucht (Abbildung 4.2 E), da bei diesem Partialdruck die Summe der beiden TON deutlich höher lag. Hier wurde das Maximum für die TON für DMM und MF nach 18 Stunden erreicht, weshalb diese Reaktionszeit für die weitere Optimierung gewählt wurde.

Im Anschluss wurde der Einfluss der verwendeten Lewis-Säure untersucht (Abbildung 4.2 F). Generell führten die eingesetzten Metalltriflate zu einer höheren Aktivität des katalytischen Systems als die borhaltigen Lewis-Säuren. Aluminiumtriflat ($Al(OTf)_3$) lieferte die besten Ergebnisse für erstere, Bortrifluoriddiethyletherat ($BF_3 \cdot OEt_2$) die höchsten TON für letztere.

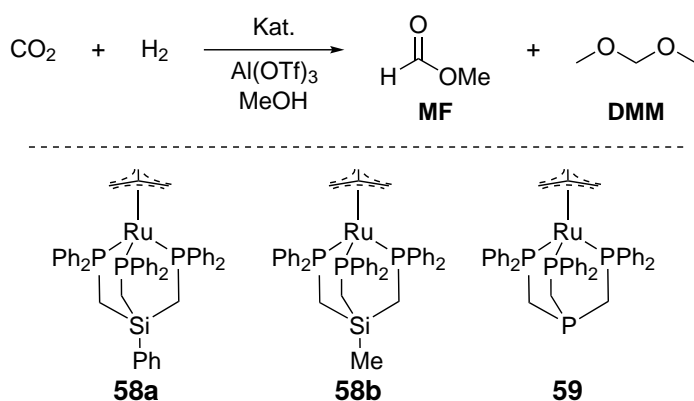
Eine immense Aktivitätssteigerung konnte durch Variation der Katalysator-Stoffmenge erreicht werden, wobei das Verhältnis von Katalysator zu Lewis-Säure vorerst konstant gehalten wurde (Abbildung 4.2 G). Die maximale TON für DMM wurde mit einer Stoffmenge von $0.38 \mu mol$ erreicht, während die TON für MF mit abnehmender Katalysator-Beladung kontinuierlich anstieg. Mit $0.19 \mu mol$ Katalysator lag die TON für MF sogar bei 1290. Für die weiteren Experimente wurden $0.38 \mu mol$ des Katalysators verwendet ($TON_{DMM} = 786$, $TON_{MF} = 533$).

Zuletzt wurde der Einfluss der Stoffmenge an Lewis-Säure bei konstanter Katalysator-Beladung untersucht (Abbildung 4.2 H). Das beste Ergebnis wurde weiterhin mit $1.56 \mu mol$

der Lewis-Säure erreicht. Durch Erhöhung der Lewis-Säure-Stoffmenge darüber hinaus änderte sich die TON für DMM nicht signifikant, während die TON für MF leicht abnahm. Eine Verringerung der verwendeten Lewis-Säure auf unter $1.56\text{ }\mu\text{mol}$ führte zu einer Abnahme der TON für DMM und zu einer geringen Zunahme der TON für MF. Die TON für DMM und MF von 786 beziehungsweise 1290 entsprechen zu dem Zeitpunkt der Untersuchungen der jeweils höchsten berichteten Aktivität in dieser katalytischen Reduktion. Für DMM konnte die Aktivität im Laufe des Screenings auf das Dreieinhalbfache des Ausgangswerts gesteigert werden ($\text{TON}_{\text{DMM}} = 214$ auf 786).^[80,103]

In zusätzlichen Experimenten wurde die Umwandlung von MF zu DMM unter Verwendung des $[\text{Ru}(\text{N-Triphos}^{\text{Ph}})(\text{tmm})]$ -Systems untersucht. Dafür wurde MF anstelle von CO_2 als Substrat für die Hydrierung verwendet. Nach 18 Stunden konnte nur DMM als Produkt und kein MF mehr in den ^1H -NMR-Spektren der Katalyselösung beobachtet werden. Dies deutet auf eine vollständige und selektive Umwandlung hin und bestätigt MF als Intermediat innerhalb der Reaktionskaskade. Nach der Abtrennung von DMM ist die Rückführung des gebildeten MF in den katalytischen Prozess dementsprechend gut vorstellbar, um höhere TON für DMM zu erhalten.

4.3 Screening der Reaktionsbedingungen für die Silicium- und Phosphor-Analoga



Schema 4.6: Untersuchte katalytische Transformation von CO_2 zu DMM mit den Katalysatoren $[\text{Ru}(\text{PhSi-Triphos}^{\text{Ph}})(\text{tmm})]$ **58a**, $[\text{Ru}(\text{MeSi-Triphos}^{\text{Ph}})(\text{tmm})]$ **58b** und $[\text{Ru}(\text{P-Triphos}^{\text{Ph}})(\text{tmm})]$ **59**.

Als Startpunkt für das Screening der Komplexe **58a,b** und **59** dienten die Reaktionsbedingungen, welche in der Optimierung des N -Triphos^{Ph}-Systems (Verbindung **54a**) im vorangegangenen Kapitel 4.2 ermittelt wurden. Da die Wiederholbarkeit für den experimentellen Aufbau bereits gezeigt werden konnte, wurden die Experimente nur noch zweifach durchgeführt, um die Anzahl der Katalysen möglichst gering zu halten, jedoch weiterhin Ausreißer identifizieren zu können.¹⁸

Beim Variieren der Reaktionstemperatur wurden Maxima für die TON für DMM bei 90 °C für die Silicium-basierten Komplexe **58a,b** und bei 100 °C für den Phosphor-basierten Komplex **59** beobachtet (Abbildung 4.3 A). Bereits unter diesen anfänglichen Bedingungen überstieg die TON für DMM 500 unter Verwendung des Katalysators **58b**. Interessanterweise nahm die Selektivität bei steigenden Temperaturen für **58b** und **59** zu, wohingegen sie für **58a** abnahm.

Beim Screening des verwendeten H_2 -Partialdrucks wurden nur geringe Auswirkungen auf die Katalyse beobachtet (Abbildung 4.3 B), während für unterschiedliche CO_2 -Drücke ein ähnliches Verhalten für die Katalysatoren **58a,b** und **59** wie schon für das N -Triphos^{Ph}-System festgestellt wurde (Abbildung 4.3 C, vergleiche Abbildung 4.2 C auf Seite 30). Niedrigere CO_2 -Drücke führen zu einer erhöhten Selektivität, da die MF-Bildung geringer ausfällt. Für alle drei Katalysatoren wurde das beste Ergebnis in Bezug

¹⁸Die Katalyseergebnisse aller Experimente mit Wiederholungen sowie entsprechender Analytik sind in [104] veröffentlicht.

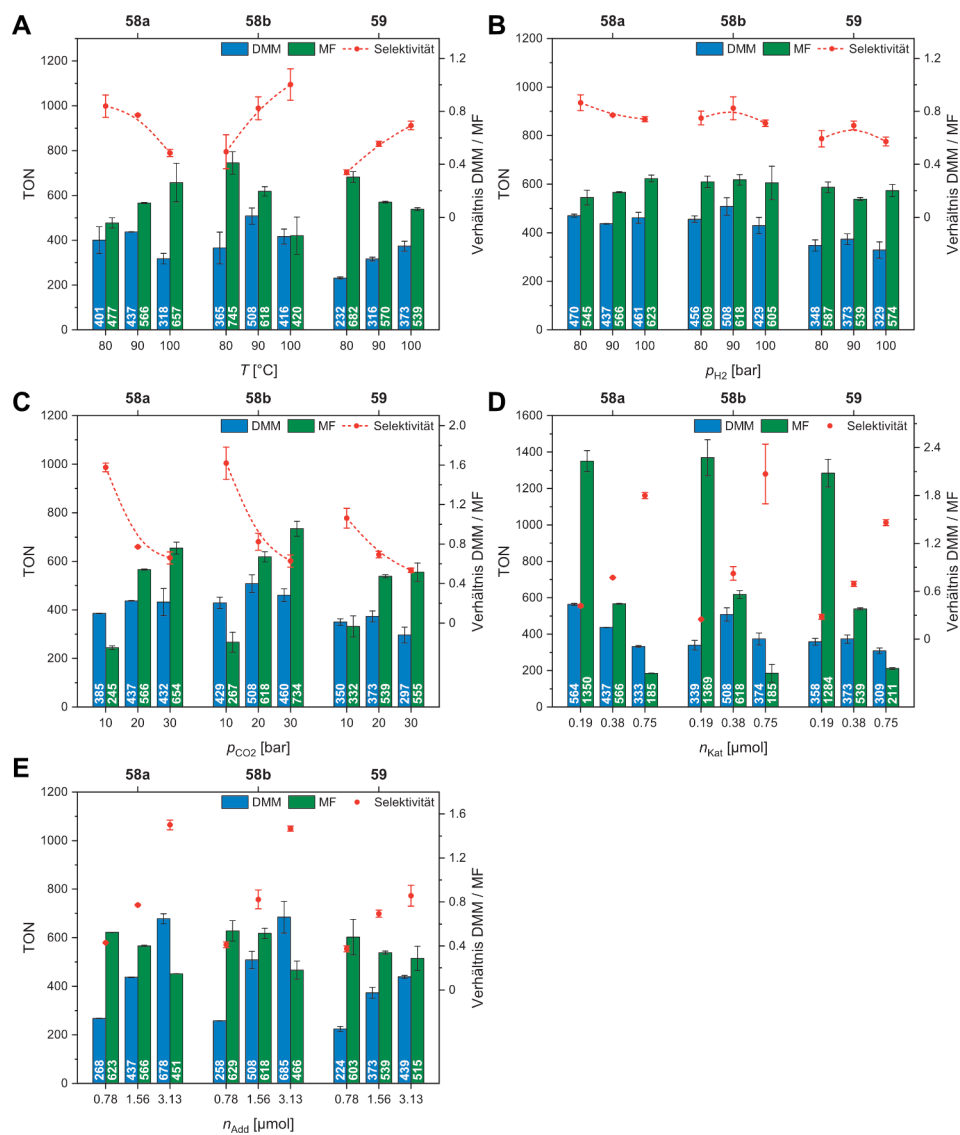


Abbildung 4.3: Übersicht über die Screeningergebnisse der Ruthenium-Komplexe **58a,b** und **59** mit den Silicium- und Phosphor-Triphos-Liganden.

auf DMM bei 20 bar CO₂ beobachtet. Mit steigendem CO₂-Partialdruck nehmen auch die TON_{MF} signifikant zu.

Als nächstes wurden die Stoffmengen des Katalysators sowie des Additivs variiert (Abbildung 4.3 **D** und **E**). Wie erwartet, beeinflussen beide Parameter das katalytische System signifikant. In allen drei Fällen zeigt die TON für MF eine reziproke Korrelation mit der Katalysator-Stoffmenge: Eine Verdopplung des eingesetzten Katalysators führt zu einer Verringerung der TON für MF auf etwa die Hälfte. Mit zunehmender Katalysator-Stoffmenge nimmt die TON_{DMM} für **58a** ab, während die Aktivität des Komplex **58b** ein Maximum mit 0.38 µmol aufweist. Die DMM-Bildung wird interessanterweise durch Variation der Stoffmenge an **59** kaum beeinflusst. Folglich nimmt die Selektivität mit zunehmender Stoffmenge an Katalysator stark zu. Bei einer Katalysator-Stoffmenge von 0.19 µmol überstieg die TON für MF für alle drei Komplexe 1250 und erreichte sogar 1370 für den Katalysator **58b**, was zum Zeitpunkt der Untersuchung der höchste berichtete Wert für die reduktive Transformation war.¹⁹ Unter Verwendung von 0.75 µmol **58b** verbesserte sich die Selektivität auf den innerhalb dieser Untersuchung höchsten Wert von 67 %. Mit einer höheren Stoffmenge an Additiv bei gleichbleibender Katalysator-Stoffmenge der untersuchten Komplexe **58a**, **58b** und **59** nahmen die TON für MF ab, während sich die TON für DMM sowie die Selektivität verbesserten. Unter Verwendung von 3.13 µmol Additiv betrugen die TON für DMM der Silicium-Triphos-Komplexe **58a** und **58b** 678 beziehungsweise 685 und erreichten damit die zweithöchste Aktivität der untersuchten Katalysatoren nach dem *N*-Triphos^{Ph}-System.

Wie bereits für Komplex **54a** mit dem *N*-Triphos^{Ph}-Liganden gezeigt, konnte auch für die Silicium- und Phosphor-Analoga **58a**, **58b** und **59** in zusätzlichen Experimenten mit MF anstelle von CO₂ als Substrat die Umwandlung zu DMM nachgewiesen werden.

¹⁹Inzwischen konnte bei Untersuchungen zur MF-Bildung mit einem Ruthenium-*N*-Triphos-System eine TON_{MF} von 9542 erreicht werden.^[105]

4.4 Vergleich der Triphos- und Hetero-Triphos-Liganden innerhalb der Ruthenium-Komplexe

Im Vergleich zum Ruthenium-Komplex **18** mit dem Triphos^{Ph}-Liganden **17a** weisen die Silicium-Analoga **58a,b** in ihren Kristallstrukturen (Abbildung 4.4) einen größeren räumlichen Abstand zwischen dem apikalen Atom X und dem Metallzentrum auf (**18**: 3.56 Å, **58a**: 3.63 Å, **58b**: 3.64 Å). Dieser Trend resultiert zum Teil aus dem größeren Atomradius von Silicium, der sich auch in den längeren X–C Bindungen von 1.88 und 1.89 Å widerspiegelt (Tabelle 4.2 Einträge 1, 4 und 5). Darüber hinaus wurden kleinere X–C–P Bindungswinkel von 110° für beide Verbindungen sowie deutlich höhere X–C–P–Ru Torsionswinkel von 35.0 und 37.1° gefunden (Tabelle 4.2 Einträge 4 und 5). Die tetraedrischen C–X–C Bindungswinkel an den verbrückenden Atomen sind dagegen ähnlich zu dem des Triphos^{Ph}-Komplex. Interessanterweise hat die Substitution der Methylgruppe durch eine Phenylgruppe am Silicium keinen signifikanten Einfluss auf die Geometrie des Komplexes.

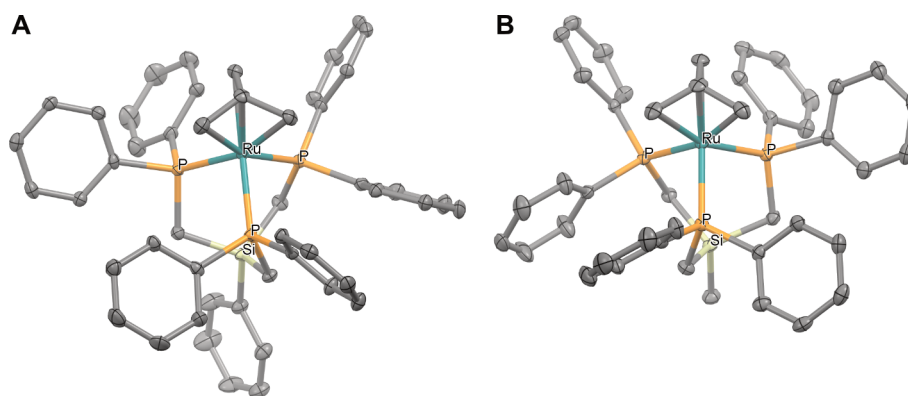


Abbildung 4.4: Molekulare Struktur der Komplexe $[\text{Ru}(\text{PhSi-Triphos}^{\text{Ph}})(\text{tmm})]$ **58a** (A) und $[\text{Ru}(\text{MeSi-Triphos}^{\text{Ph}})(\text{tmm})]$ **58b** (B) im Festkörper. Die Wasserstoffatome sind ausgeblendet und die thermischen Ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt (grau: Kohlenstoff; orange: Phosphor; türkis: Ruthenium; beige: Silicium).

In den Kristallstrukturen der Komplexe **54a,c** mit den *N*-Triphos-Liganden²⁰ **37a,c** beträgt der X–C–P Bindungswinkel 114° und liegt damit zwischen denen von *Si*-Triphos^{Ph} und Triphos^{Ph} (Tabelle 4.2 Einträge 1 und 2). Der Abstand zwischen Stickstoff und Ruthenium ist mit 3.46 Å am kürzesten, was mit dem größten tetraedrischen C–X–C Bindungswinkel von 115° und den kürzesten X–C Bindungslängen von 1.47 Å und 1.46 Å aller verglichenen Komplexe einhergeht (Tabelle 4.2 Einträge 1 – 5). Der X–C–P–Ru Tor-

²⁰Siehe auch Abbildung 4.1 auf Seite 25 für die Kristallstruktur von **54c**.

4.4 Vergleich der Triphos- und Hetero-Triphos-Liganden innerhalb der Ruthenium-Komplexe

sionswinkel der *N*-Triphos-Liganden ist kleiner (27.3 und 25.6°) als bei Triphos^{Ph} (Tabelle 4.2 Einträge 1 – 5). Da keine Kristallstruktur der Verbindung **59** erhalten werden konnte, lassen sich die strukturellen Eigenschaften des Ruthenium-Komplexes mit dem *P*-Triphos-Liganden nicht einordnen.

Tabelle 4.2: Parameterauswahl der Molekülgeometrien aus den Röntgenstrukturanalysen der Triphos- und Hetero-Triphos-Liganden innerhalb der jeweiligen Ruthenium-Komplexe mit tmm als Gegenion.^a

Eintrag	L ^b	Raumgruppe	X–Ru Abst. [Å]	X–C Bdg.-länge ^c [Å]	X–C–P Winkel ^c [°]	C–X–C Winkel ^c [°]	Torsionswinkel ^{c,d} [°]
1 ^[101]	17a	P2 ₁ /c	3.56	1.55 ± 0.00	116 ± 0	111 ± 0	30.8 ± 2.2
2 ^[102]	37a	R3	3.46	1.47 ± 0.00	114 ± 0	115 ± 0	27.3 ± 0.0
3 ^[103]	37c	P1̄	3.46	1.46 ± 0.00	114 ± 1	115 ± 1	25.6 ± 3.5
4 ^[104]	50a	P1̄	3.63	1.88 ± 0.00	110 ± 0	109 ± 0	35.0 ± 1.2
5 ^[104]	50b	Pna2 ₁	3.64	1.89 ± 0.00	110 ± 1	110 ± 1	37.1 ± 3.1

^aDas verbrückende Atom im Liganden-Rückgrat wird mit X bezeichnet. ^bLigand im [Ru(L)(tmm)]-Komplex: **17a** in [Ru(Triphos^{Ph})(tmm)] **18**; **37a** in [Ru(*N*-Triphos^{Ph})(tmm)] **54a**; **37c** in [Ru(*N*-Triphos^{pTol})(tmm)] **54c**; **50a** in [Ru(^{Ph}Si-Triphos^{Ph})(tmm)] **58a**; **50b** in [Ru(^{Me}Si-Triphos^{Ph})(tmm)] **58b**. ^cMittelwert mit Standardabweichung der drei im Komplex vorkommenden Messgrößen. ^dBetrag des X–C–P–Ru Torsionswinkels.

Der Austausch des apikalen Atoms innerhalb der Gruppe 14 von Kohlenstoff zu Silicium führte zur Erhöhung der Gesamtaktivität für **58a** und **58b** (Tabelle 4.3 Einträge 2,3 und 5). Der erwartete größere Atomradius von Silicium und die damit einhergehenden längeren X–C-Bindungen scheinen durch die größeren X–C–P–Ru-Torsionswinkel kompensiert zu werden, wodurch potentielle sterische Effekte am katalytisch aktiven Ruthenium-Zentrum reduziert werden. Der beobachtete Unterschied in der Produktbildung kann somit möglicherweise auf elektronische Effekte zurückgeführt werden, da Silicium dafür bekannt ist, die Elektronendichte in benachbarten Gruppen stark zu beeinflussen.^[106–109] Dafür spricht auch das teilweise unterschiedliche Verhalten der beiden Silicium-Komplexe **58a** und **58b** auf die Variation der untersuchten Reaktionsparameter im Screening, das durch sterische Faktoren allein nicht ausreichend erklärt werden kann.

Beim Austausch von Stickstoff mit Phosphor sind die Auswirkungen auf die Aktivität wesentlich stärker ausgeprägt. Die kleinsten X–C–P–Ru-Torsionswinkel deuten auf eine günstige räumliche Anordnung der Stickstoff-basierten Liganden **54a,c** am Zentralatom Ruthenium hin, was mit der höchsten TON für DMM zusammenfällt. Neben der optimalen sterischen Voraussetzung begünstigt die räumliche Nähe zwischen Stickstoff und Ruthenium beziehungsweise den Phosphin-Gruppen möglicherweise elektronische Effekte, die sich positiv auf die Katalyse auswirken. Mit Phosphor in der apikalen Position

führen der größere Atomradius und die diffuseren X–C-Bindungen eher zu einer schwächeren Fixierung im Liganden-Rückgrat, wodurch sich die generell geringere Aktivität von $[\text{Ru}(\text{P-Triphos}^{\text{Ph}})(\text{tmm})]$ **59** in der Katalyse gegenüber DMM rationalisieren lässt (Tabelle 4.3 Einträge 4 und 9). Die geringere Stabilität von **59** in Lösung hat möglicherweise zusätzliche negative Auswirkungen auf die Aktivität.

Tabelle 4.3: Vergleich der besten Ergebnisse bezüglich der TON von DMM beziehungsweise MF aus den Katalysen mit den Triphos- und Hetero-Triphos-Ruthenium-Komplexen.

Eintrag	Katalysator	T [°C]	n_{Kat} [μmol]	n_{Add} [μmol]	TON _{DMM}	TON _{MF}
1 ^[103]	$[\text{Ru}(\text{N-Triphos}^{\text{Ph}})(\text{tmm})]$ 54a	90	0.38	1.56	786 ± 62 ^a	533 ± 17 ^a
2 ^[104]	$[\text{Ru}^{\text{Ph}}\text{Si-Triphos}^{\text{Ph}})(\text{tmm})]$ 58a	90	0.38	3.31	678 ± 21	452 ± 1
3 ^[104]	$[\text{Ru}^{\text{Me}}\text{Si-Triphos}^{\text{Ph}})(\text{tmm})]$ 58b	90	0.38	3.31	685 ± 65	466 ± 37
4 ^[104]	$[\text{Ru}(\text{P-Triphos}^{\text{Ph}})(\text{tmm})]$ 59	100	0.38	3.31	439 ± 6	515 ± 51
5 ^[104]	$[\text{Ru}(\text{Triphos}^{\text{Ph}})(\text{tmm})]$ 18	90	0.38	3.31	658 ± 54	343 ± 49
6 ^[103]	$[\text{Ru}(\text{N-Triphos}^{\text{Ph}})(\text{tmm})]$ 54a	90	0.19	0.78	728 ± 102 ^a	1290 ± 151 ^a
7 ^[104]	$[\text{Ru}^{\text{Ph}}\text{Si-Triphos}^{\text{Ph}})(\text{tmm})]$ 58a	90	0.19	0.78	564 ± 6	1350 ± 58
8 ^[104]	$[\text{Ru}^{\text{Me}}\text{Si-Triphos}^{\text{Ph}})(\text{tmm})]$ 58b	90	0.19	0.78	399 ± 27	1370 ± 99
9 ^[104]	$[\text{Ru}(\text{P-Triphos}^{\text{Ph}})(\text{tmm})]$ 59	100	0.19	0.78	358 ± 18	1280 ± 76

Die TON wurden mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt und sind als Mittelwert mit Standardabweichung aus zwei Experimenten angegeben. Katalysebedingungen: p_{H_2} = 90 bar, p_{CO_2} = 20 bar, Additiv: $\text{Al}(\text{OTf})_3$, V_{MeOH} = 0.5 mL, t = 18 h. ^aMittelwert mit Standardabweichung aus drei Experimenten.

4.5 Optimierung durch multivariates Modellieren

Innerhalb der für diese Arbeit durchgeführten Screenings (Kapitel 4.2 und 4.3) wurden die einzelnen Reaktionsparameter nacheinander optimiert. Bei dieser univariaten Analyse werden die Parameter als voneinander unabhängig behandelt, was sie nicht zwangsläufig sind. Außerdem werden häufig lokale Maxima mit besseren Ergebnissen übersehen und ein globales Maximum kann nur durch Zufall ermittelt werden. Um mögliche Wechselwirkungen der Katalyseparameter untereinander zu berücksichtigen und gegebenenfalls weitere Maxima zu finden, kann eine Algorithmus-basierte Optimierung durchgeführt werden.^[110–114] Wie eine solche gesamtheitliche Betrachtungsweise bei katalytischen Screenings aussehen kann und welches Potential darin steckt, soll hier kurz exemplarisch für das *N*-Triphos^{Ph}-System aus Kapitel 4.2 gezeigt werden. Die katalytischen Untersuchungen und die multivariate Analyse der Daten wurde durch M. Siebert beziehungsweise G. Krennrich durchgeführt.^[114]

Als Grundlage der Datenanalyse dienten die 144 Ergebnisse aus dem vorangegangenen Screening der Prozessparameter mit dem Ruthenium-Komplex **54a**. Mithilfe des RF²¹-Algorithmus wurde ein geeignetes empirisches Modell des Datensatzes erstellt, das die Reaktionsparameter mit der katalytischen Aktivität verknüpft. Auf Basis von RF-Modellvorhersagen (Abbildung 4.5 A) wurde ein Parameterraum mit hohen TON_{DMM} identifiziert. Durch das Anwenden einer statistischen Versuchsplanung (DoE) wurde dieser Teilraum um eine Reihe von Experimenten erweitert. Die Versuche wurden anschließend im Labor durchgeführt und die Ergebnisse mithilfe des erstellten Modells analysiert, wodurch sich dessen Genauigkeit verbesserte. Durch die Wiederholung dieser Vorgehensweise konnte schließlich ein Maximum mit einer TON für DMM von 2761 erreicht werden. Der Einfluss der Reaktionsparameter auf die katalytische Aktivität lässt sich als Wirkungsfläche darstellen (Abbildung 4.5 B) und die Ergebnisse des Optimierungsprojekts sind in Abbildung 4.5 C zusammengefasst.

Eine zusätzliche Erkenntnis der durchgeführten multivariaten Analyse war, dass in den verwendeten Autoklaven der Massentransfer vermutlich limitiert ist. Deshalb wurde ein Autoklav mit größerem Reaktionsvolumen, höherem Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis und einer besseren Durchmischung konzipiert. Durch diese technische Anpassung konnte die TON_{DMM} letztendlich auf 3874 gesteigert werden.^[114]

²¹Random Forest (ein Klassifikations- und Regressionsverfahren)

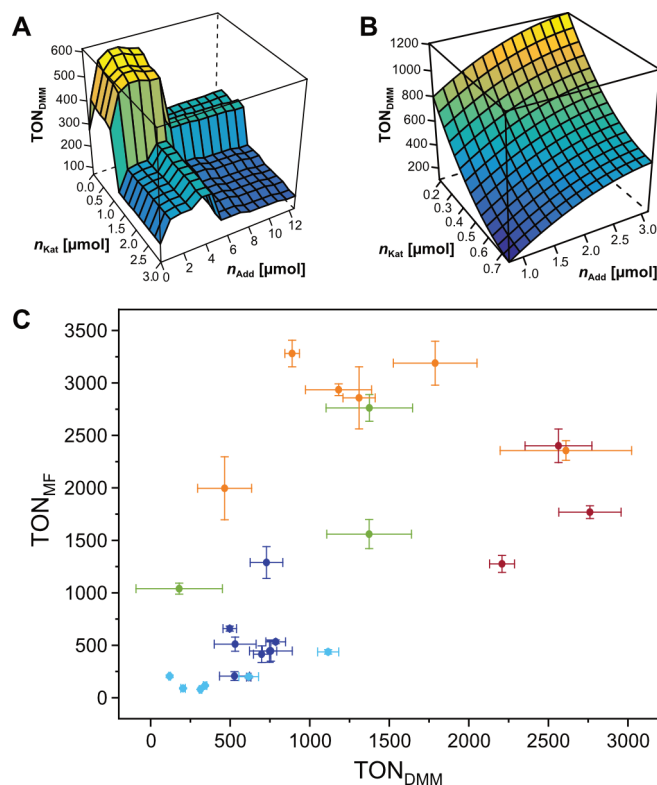


Abbildung 4.5: Ergebnisse der multivariaten Datenanalyse. **(A)** Beispieldarstellung eines Teils der RF-Vorhersage der TON_{DMM} für n_{Kat} und n_{Add} aus der Modellierung des ursprünglichen Datensatzes. **(B)** Wirkungsfläche des multivariaten Modells für die Prozessparameter n_{Kat} und n_{Add} auf TON_{DMM} . **(C)** Scatter-Plot TON_{MF} gegen TON_{DMM} als Zusammenfassung der Optimierung. Die einzelnen Abschnitte des Projekts sind in unterschiedlichen Farben dargestellt.

4.6 Analyse des Reaktionsnetzwerks

Für die Analyse des Reaktionsnetzwerks wurde die Ruthenium-katalysierte Umwandlung von CO_2 zu DMM beziehungsweise Teile dieser Gesamtreaktion mittels *in situ* IR-spektroskopischen Messungen beobachtet. Für die Auswertung der so aufgenommenen Reaktionsprofile wurden die zweiten Ableitungen der IR-Spektren verwendet, da diese geringer durch Schwankungen beeinflusst werden. Gründe für die kleineren Abweichungen sind zum einen durch die Positionierung der Sonde auftretende Eigenabsorptionsphänomene, durch die sich die *Baseline* zwischen verschiedenen Messungen unterscheiden kann.^[115] Zum anderen können leichte Veränderungen der äußeren Bedingungen auftreten, wie zum Beispiel Temperaturschwankungen, die auf Tag-Nacht-Zyklen oder das Nachfüllen des Detektor-Kühlmittels zurückgeführt werden können. Die so erhaltenen zeitlichen Verläufe der Flächen der intensivsten Banden wurden mithilfe externer Kalibriergeraden in Konzentrationsverläufe umgewandelt. Deren Auswertung erfolgte anschließend mit der frei verfügbaren Netzwerksimulations-Software COPASI.^[116,117]

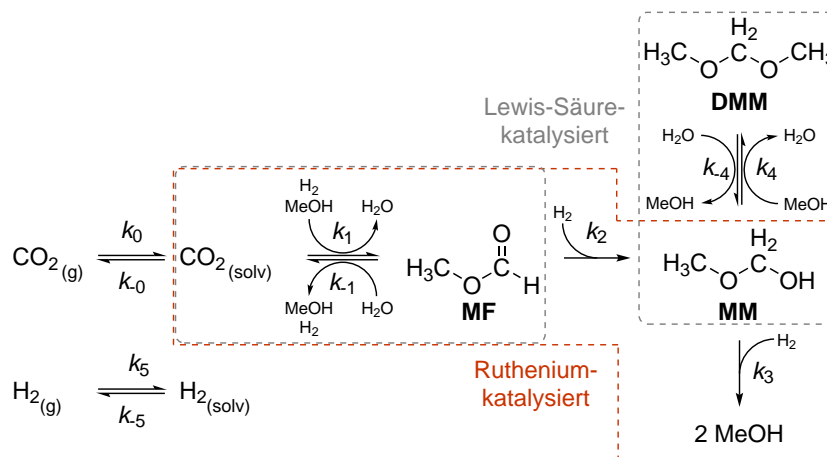
4.6.1 Definition der Reaktionsschritte: Modellieren eines Reaktionsnetzwerks

Unter Berücksichtigung vorangegangener Arbeiten wurde ein geeignetes Reaktionsnetzwerk (Schema 4.7) erstellt, das alle relevanten Teilreaktionen der Umwandlung von CO_2 zu DMM beinhaltet.^[80,81,103,118,119]

Da der für diese Untersuchungen verwendete Reaktor^[120] ein nicht zu vernachlässigendes Gasvolumen aufweist, wurden die Übergänge von CO_2 sowie H_2 aus der Gasphase in die Lösung als vorgelagerte Gleichgewichte definiert. Aus den bereits in der Literatur beschriebenen temperaturabhängigen Henry-Konstanten ($K_{\text{H}}(T)$) für die Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid^[121] sowie Wasserstoff^[122] in Methanol konnten die Anfangskonzentrationen in Lösung mit den verwendeten Partialdrücken der Gase berechnet und für die Analyse genutzt werden.²² Darüber hinaus wurden die Henry-Konstanten als Gleichgewichtskonstanten für die Phasenübergänge verwendet, um das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_0/k_{-0} beziehungsweise k_5/k_{-5} zu fixieren. Für die Geschwindigkeitskonstante des Übergangs von gelöstem CO_2 in die Gasphase k_{-0} wurde für verschiedene Temperaturen in der späteren Analyse mit COPASI ein Wert von circa 0.1 s^{-1} ermittelt. Da die Ergebnisse auf keine Massentransfer-Limitierung für den hier verwendeten experimentellen Aufbau hinweisen, wurde der Wert 0.1 s^{-1} für k_{-0} und k_{-5} in allen Analysen verwendet.

Beim ersten Reduktionsschritt, der Hydrierung von gelöstem CO_2 , mussten verschiedene Aspekte beachtet werden. Obwohl Ameisensäure das wahrscheinlichste Produkt

²²Die zur Analyse verwendeten dimensionslosen Henry-Konstanten sind in Tabelle A.1 auf Seite 106 gelistet.



Schema 4.7: Reaktionsnetzwerk der Ruthenium-katalysierten Transformation von CO_2 zu DMM mit Überreduktion zu MeOH und vorgelagerten Gleichgewichten der Phasenübergänge von CO_2 und H_2 . Die vom Ruthenium-Komplex katalysierten Schritte sind orange und die von der Lewis-Säure katalysierten Schritte grau hervorgehoben. Überschneidungen sind möglich.

darstellt, konnte es weder direkt noch indirekt als Formiat innerhalb der in dieser Arbeit durchgeführten Reaktionen nachgewiesen werden. Daraus lässt sich schließen, dass die Geschwindigkeit der Veresterung aufgrund der anwesenden Lewis-Säure $\text{Al}(\text{OTf})_3$ um mehrere Größenordnungen höher ist als die der Reduktion. Die beiden Teilschritte wurden deshalb für das Netzwerk zusammengefasst und als eine Reaktion mit einer Geschwindigkeitskonstante k_1 definiert. Zusätzlich wurde die entsprechende Rückreaktion hinzugefügt, da sowohl die Esterhydrolyse^[123] als auch die Zersetzung von Ameisensäure zu Wasserstoff- und Kohlenstoffdioxidgas^[124,125] bereits in der Literatur beschrieben wurden. Die Reversibilität dieses Reaktionsschritts konnte in einem zusätzlichen Experiment bestätigt werden, in dem MF anstelle von CO_2 als Substrat bei 60 bar H_2 und 61.0°C eingesetzt wurde. Dabei wurden keine weiteren Reaktionsparameter abgeändert. Die Bildung von CO_2 aus MF wurde dabei in den IR-Spektren durch die Zunahme des Signals bei 2341 cm^{-1} nachgewiesen (Abbildung 4.6), welches der antisymmetrischen Streckschwingung von CO_2 zugeordnet werden kann.^[13]

In quantenchemischen Rechnungen zur Hydrierung von CO_2 ohne Lewis-Säure als Co-Katalysator konnte gezeigt werden, dass die Reduktion von Ameisensäure zu Methandiol, dem Hydrat von Formaldehyd, auf einem energetisch begünstigten Pfad zu Methanol liegt.^[126] Daraus lässt sich schließen, dass in dem hier untersuchten Netzwerk bei der Reduktion von MF als wahrscheinlichstes Produkt MM^{23} entsteht, das Halbacetal

²³Methoxymethanol

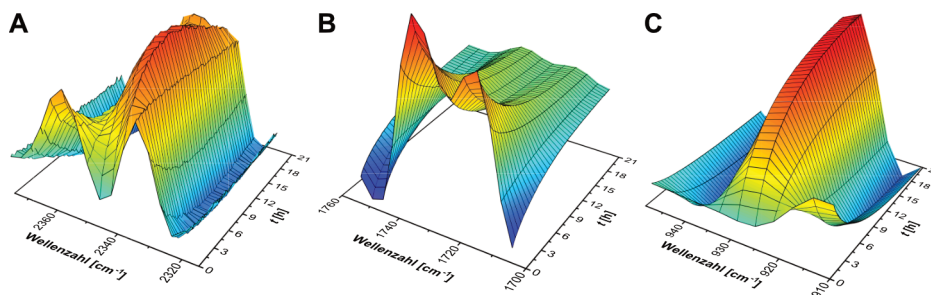


Abbildung 4.6: Zeitaufgelöste *in situ* IR-Spektren der Reaktion bei 61.0 °C mit MF als Substrat. Die Ausschnitte sind auf die Wellenzahlbereiche von CO₂ (A), MF (B) beziehungsweise DMM (C) angepasst und stammen aus einem Experiment.

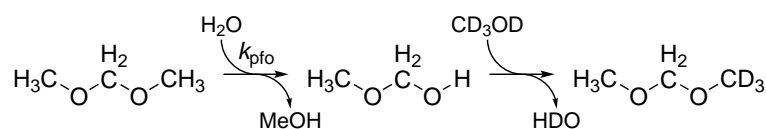
aus Formaldehyd und Methanol. Dies wird zusätzlich durch einen Bericht zur Umsetzung von CO₂ zu DMM gestützt, in dem MM in ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren von Experimenten mit Isotopen-markierten Substraten nachgewiesen wurde.^[80]

Im darauffolgenden Schritt reagiert MM mit MeOH zu DMM und H₂O, was durch die Lewis-Säure katalysiert wird. Da Methanol als Lösungsmittel mit hoher Konzentration in Lösung vorliegt, ist das Gleichgewicht stark auf die Seite von DMM verschoben. Die dazugehörige Gleichgewichtskonstante K_4 wurde als temperaturunabhängig beschrieben^[127] und die Geschwindigkeitskonstanten der Acetalbildung k_4 sowie der -spaltung k_{-4} lassen sich auf mehrere Größenordnungen höher abschätzen als die der Reduktionsschritte. Die MM-Konzentrationen lagen in den für diese Arbeit durchgeführten Experimenten immer unterhalb der Nachweisgrenze.

Zur Abschätzung der Geschwindigkeitskonstante der Acetalspaltung k_{-4} wurde DMM zu einer Lösung aus Al(OTf)₃ in CD₃OD (99.8 % D-Atome) gegeben. Da MM, welches aus DMM gebildet wird, mit CD₃OD zu dem teilweise deuterierten DMM-*d*₃ reagiert und dessen Schwingungsmodi unterschiedliche Wellenzahlen aufweisen, nimmt die Fläche des mittels *in situ* IR-Spektroskopie beobachteten Signals von DMM ab. Unter der Annahme, dass sich nur die DMM-Konzentration verändert — die Konzentration von H₂O kann als näherungsweise konstant angenommen werden, da das gebildete MM aufgrund der hohen Konzentration des Lösungsmittels CD₃OD sofort zu DMM-*d*₃ weiter reagiert — kann die Reaktion als pseudo-erster Ordnung (pfo²⁴) ausgewertet werden (Schema 4.8). Durch Auftragen des natürlichen Logarithmus des Verhältnisses der Anfangsfläche und der zeitabhängigen Fläche $\ln(A_0/A_t)$ der IR-Bande gegen die Zeit t kann die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung aus der Steigung der linearen Anpassung bestimmt werden. Die so erhaltene k_{pfo} kann mit der Konzentration an Wasser, welche über den Restgehalt an Protonen in CD₃OD aus ¹H-NMR-spektroskopischen Messungen bestimmt wurde, in die Geschwindigkeitskonstante der Acetalspaltung k_{-4} umgerech-

²⁴pseudo-first order (pseudo-erste Ordnung)

net werden und wurde unabhängig von der Temperatur für alle Analysen mit COPASI verwendet (Gleichung 4.1).



$$k_{-4} \approx \frac{k_{pfo}}{c_{H_2O}} = 3.34 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1} \quad (4.1)$$

Schema 4.8: Vereinfachtes Modell zum Austausch der CH₃- zur CD₃-Gruppe von DMM, das für die Abschätzung der Geschwindigkeitskonstante k_{-4} der Acetalspaltung von DMM zu MM verwendet wurde.

Wie bereits in Kapitel 4.2 erwähnt, wurde aufgrund der Untersuchungsergebnisse in einem Bericht von Klankermayer und Leitner vermutet, dass die Reaktion selektiv bei DMM endet.^[80] Dem stehen die Ergebnisse aus dem Screening der Reaktionszeit entgegen, bei dem MF und DMM nach 168 Stunden nicht mehr, beziehungsweise nur noch in sehr geringen Mengen nachgewiesen werden konnten.^[103] Zur Aufklärung der Frage, ob eine Überreduktion zu Methanol stattfindet, wurde DMM in THF mit zwei Äquivalenten Wasser, 60 bar H₂, 4.50 µmol Katalysator und 18.0 µmol Additiv bei 75.3 °C *in situ* IR-spektroskopisch untersucht (Abbildung 4.7). Die Schwingungsbande von DMM bei 923 cm⁻¹ (symmetrische O–C–O-Streckschwingung) wird im Laufe der Zeit geringer und bei 1031 cm⁻¹ lässt sich eine Bildung von MeOH (C–O-Streckschwingung) erkennen. Zusätzlich wurde die Lösung der Katalyse nach 80 Stunden ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Neben dem Lösungsmittel THF, dem internen Standard Mesitylen und Wasser wurden nur MeOH sowie geringe Mengen von DMM gefunden (Abbildung A.1 auf Seite 101). Damit konnte gezeigt werden, dass DMM unter den vorliegenden Bedingungen langsam, aber selektiv zu MeOH reduziert wird, was durch Wiedner *et al.* für die Reaktion in Ethanol ebenfalls beobachtet wurde.^[119]

Für die Überreduktion zu MeOH sind zwei Reaktionspfade plausibel: (1) Entweder wird Formaldehyd nach dessen Bildung aus MM hydriert oder (2) MM wird reaktiv gespalten. Da mit dem in dieser Arbeit verwendeten Versuchsaufbau weder Formaldehyd noch MM beziehungsweise deren Konzentrationen beobachtet werden konnten, wurde die Transformation von MM zu MeOH als irreversibler Schritt mit einer einzigen Geschwindigkeitskonstante $k_3(T)$ definiert, um das Reaktionsnetzwerk möglichst einfach zu halten.

An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass kinetische Untersuchungen zum Gleichge-

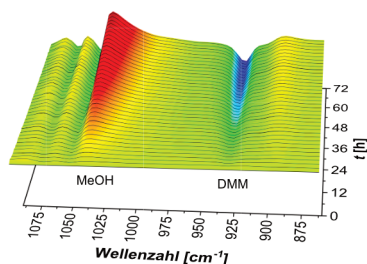
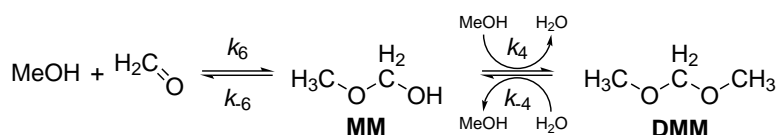


Abbildung 4.7: Ausschnitt der zeitaufgelösten *in situ* IR-Spektren der Reaktion bei 75.3 °C in THF mit DMM als Substrat. Das Startspektrum wurde von allen Spektren abgezogen, um Überlagerungen durch Lösungsmittelbanden auszublenden.

wicht zwischen Formaldehyd und Dimethoxymethan (Schema 4.9) gezeigt haben, dass die Geschwindigkeitskonstante für die Bildung von MM aus Formaldehyd sehr hoch ist ($k_6 \gg k_4$) und sich das entsprechende Gleichgewicht nahezu instantan einstellt. Dies stützt zusätzlich die getroffene Vereinfachung.^[63]



Schema 4.9: Gleichgewicht zwischen Formaldehyd und DMM.

4.6.2 Berechnen der Reaktionsparameter

Für die Analyse des Reaktionsnetzwerks wurde in allen Experimenten das Katalysator-System bestehend aus $[\text{Ru}(\text{N-Triphos}^{\text{Ph}})(\text{tmm})]$ **54a** und $\text{Al}(\text{OTf})_3$ verwendet, da es in den vorangegangenen Untersuchungen die besten Ergebnisse hinsichtlich der Bildung von DMM erzielte.^[103,114] Um die Vergleichbarkeit der einzelnen Messungen untereinander zu gewährleisten, wurden die Stoffmengen an Katalysator und Additiv sowie das Volumen der Lösungsphase und die Partialdrücke der verwendeten Gase nicht variiert ($n_{\text{Kat}} = 4.50 \mu\text{mol}$, $n_{\text{Add}} = 18.0 \mu\text{mol}$, $V = 6.0 \text{ mL}$, $p_{\text{CO}_2} = 10 \text{ bar}$, $p_{\text{H}_2} = 55 \text{ bar}$). Aufgrund des technisch maximal möglichen Arbeitsdrucks von 69 bar der zur Beobachtung des Reaktionsverlaufs verwendeten ReactIR-Sonde wurde die Summe der Partialdrücke auf höchstens 65 bar eingestellt.

Ein typischer Verlauf der aufgezeichneten IR-Spektren sowie deren zweiter Ableitungen ist in Abbildung 4.8 für die Gesamtreaktion bei 72.6 °C dargestellt. Bei der Reduktion von CO_2 (Abbildung 4.8 **A,D**) wird zuerst MF gebildet (Abbildung 4.8 **B,E**), welches nach 12 Stunden seine maximale Konzentration erreicht und anschließend weiter reduziert wird. DMM wird nach einer kurzen Induktionsperiode gebildet und erreicht nach

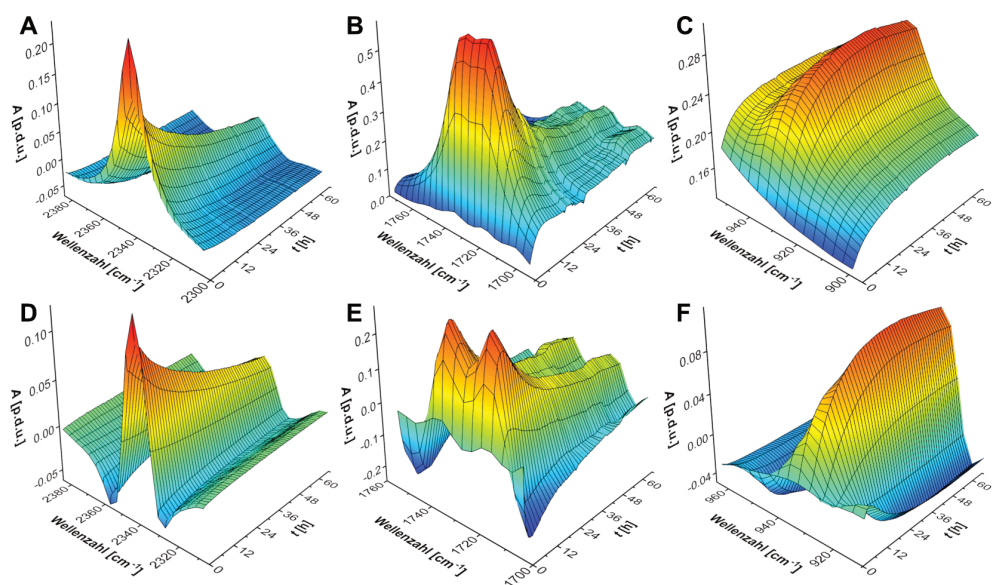


Abbildung 4.8: Typischer zeitlicher Verlauf der am stärksten ausgeprägten Signale von CO_2 (**A,D**), MF (**B,E**) und DMM (**C,F**) in MeOH aus den ReactIR-Messungen für die Ruthenium-katalysierte Umwandlung von CO_2 zu DMM bei 72.6°C . Die oberen Wasserfall-Plots (**A – C**) sind aus den aufgezeichneten IR-Spektren erstellt, die unteren Plots (**D – F**) aus deren zweiten Ableitungen. Da die Plots nicht auf der gleichen z-Achsen-Skala der Absorbanz A dargestellt sind, können die Signalintensitäten nicht direkt miteinander verglichen werden.

42 Stunden sein Konzentrationsmaximum (Abbildung 4.8 C,F). Die Überreduktion zu MeOH findet nur langsam statt.

In zusätzlich durchgeführten Hydrierungs-Experimenten mit DMM als Substrat, 60 bar H_2 , drei Äquivalenten H_2O und ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen konnte gezeigt werden, dass die Überreduktion zu MeOH und damit die Stabilität von DMM stark temperaturabhängig ist. Die ermittelten Halbwertszeiten $t_{1/2}$ in diesen Versuchen betragen 16 h bei 83.7 °C, 39 h bei 77.1 °C, 114 h bei 67.1 °C und 241 h bei 60.0 °C. Dies zeigt, dass DMM erstaunlich stabil unter den angewandten reduktiven Bedingungen ist.

Die Analyse der Konzentrationsprofile von MF und DMM mit COPASI ergab die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 , k_{-1} , k_2 und k_3 der Hydrierungsschritte.²⁵ Die aufgezeichneten CO_2 -Verläufe wurden nicht verwendet, da sich die entsprechende Schwingungsbande in einem Wellenlängenbereich hoher Eigenabsorption der ReactIR-Sonde befindet, was zu einem nichtlinearen Verhältnis zwischen der Konzentration und dem gemessenen Signal führte.^[115] Stattdessen wurden die aus den Henry-Konstanten berechneten Anfangskonzentrationen verwendet, um das gasförmige und gelöste CO_2 im Reaktionsnetzwerk zu berücksichtigen.

Wie erwartet, nehmen die Geschwindigkeitskonstanten k_1 , k_{-1} , k_2 und k_3 mit steigender Temperatur zu, wobei die Konstanten k_1 für die Reduktion von CO_2 am geringsten sind (Tabelle 4.4 Einträge 1 – 4). Daraus lässt sich ableiten, dass die Reduktion und anschließende Veresterung von CO_2 zu MF den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in dem untersuchten Reaktionsnetzwerk darstellt. Hinzu kommt, dass die Geschwindigkeitskonstanten k_{-1} der Rückreaktion größer sind, wodurch das Gleichgewicht auf der Eduktseite liegt. Am Anfang der Reaktion befinden sich hohe Konzentrationen an CO_2 und MeOH und nur geringe Konzentrationen an H_2O in der Reaktionslösung, was zu hohen Bildungsraten von MF führt. Mit voranschreitender Reaktion steigt die H_2O -Konzentration und die CO_2 -Konzentration sinkt. Dadurch wird die MF-Rate stärker von der Rückreaktion beeinflusst, was sich durch die Differentialgleichung 4.2 von MF erklären lässt und zum Abfall der MF-Konzentration führt.²⁶

$$\frac{d[MF]}{dt} = +k_1 \cdot [CO_2] \cdot [MeOH] \cdot [H_2] - k_{-1} \cdot [MF] \cdot [H_2O] - k_2 \cdot [MF] \cdot [H_2] \quad (4.2)$$

Interessanterweise sind die Geschwindigkeitskonstanten k_3 die höchsten der drei reduktiven Schritte, wodurch die Stabilität von DMM unter den vorliegenden Bedingungen

²⁵Die Vorgehensweise der Analyse ist in *Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten mit COPASI* auf Seite 104 erläutert.

²⁶Die Differentialgleichung 4.2 ist vereinfacht dargestellt. Die ausführlichen Gleichungen aller Spezies des Reaktionsnetzwerks sind im Anhang in *Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten mit COPASI* auf Seite 104 zu finden.

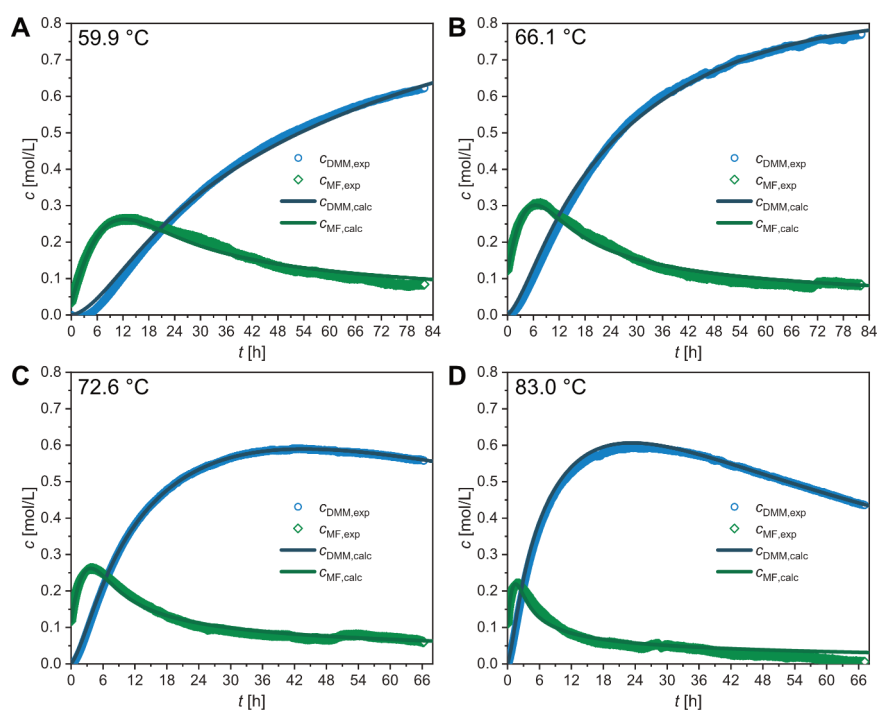


Abbildung 4.9: Experimentelle (exp) und berechnete (calc) Konzentrationsverläufe von MF und DMM der Ruthenium-katalysierten Reduktion von CO_2 bei 59.9 °C (A), 66.1 °C (B), 72.6 °C (C) und 83.0 °C (D). Bedingungen der Katalyse: $p_{\text{H}_2} = 55$ bar, $p_{\text{CO}_2} = 10$ bar, $n_{\text{Kat}} = 4.50 \mu\text{mol}$, $n_{\text{Add}} = 18.0 \mu\text{mol}$ $\text{Al}(\text{OTf})_3$, $V_{\text{MeOH}} = 6.0$ mL.

stark von seinem Gleichgewicht mit MM abhängig ist. Dies unterstreicht die Notwendigkeit der Acetalbildung und die dafür benötigte Lewis-Säure für die Synthese von DMM. Es ist dementsprechend offensichtlich, dass ein Prozess ausgehend von MF und ohne großen Überschuss an alkoholischem Lösungsmittel nicht realisierbar ist, da ohne Acetalbildung die Überreduktion zur Methanol-Oxidationsstufe stark begünstigt wäre.

Tabelle 4.4: Ermittelte temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstanten k_1 , k_{-1} , k_2 und k_3 der reduktiven Schritte des aufgestellten Reaktionsnetzwerks.

Eintrag	T [°C]	k_1 [$s^{-1} M^{-2}$]	k_{-1} [$s^{-1} M^{-1}$]	k_2 [$s^{-1} M^{-1}$]	k_3 [$s^{-1} M^{-1}$]
1 ^a	59.9	$1.41 \cdot 10^{-6}$	$4.72 \cdot 10^{-5}$	$5.66 \cdot 10^{-5}$	$9.77 \cdot 10^{-5}$
2 ^a	66.1	$2.49 \cdot 10^{-6}$	$6.49 \cdot 10^{-5}$	$8.89 \cdot 10^{-5}$	$2.63 \cdot 10^{-4}$
3 ^a	72.6	$3.62 \cdot 10^{-6}$	$1.25 \cdot 10^{-4}$	$1.54 \cdot 10^{-4}$	$1.01 \cdot 10^{-3}$
4 ^a	83.0	$7.01 \cdot 10^{-6}$	$3.31 \cdot 10^{-4}$	$3.66 \cdot 10^{-4}$	$1.68 \cdot 10^{-3}$
5 ^b	60.0	-	-	-	$9.10 \cdot 10^{-5}$
6 ^b	67.1	-	-	-	$1.90 \cdot 10^{-4}$
7 ^b	77.1	-	-	-	$5.73 \cdot 10^{-4}$
8 ^b	83.7	-	-	-	$1.38 \cdot 10^{-3}$

Die Geschwindigkeitskonstanten wurden durch COPASI-Analyse der Konzentrationsverläufe von MF und DMM ermittelt. ^aErgebnisse der COPASI-Analyse der Gesamtreaktion. Bedingungen der Katalyse: $p_{H_2} = 55$ bar, $p_{CO_2} = 10$ bar, $n_{Kat} = 4.50$ μ mol, $n_{Add} = 18.0$ μ mol $Al(OTf)_3$, $V_{MeOH} = 6.0$ mL. ^bErgebnisse der COPASI-Analyse der Experimente mit DMM als Substrat und MeOH als Lösungsmittel. Bedingungen: $p_{H_2} = 60$ bar, $n_{Kat} = 4.50$ μ mol, $n_{Add} = 18.0$ μ mol $Al(OTf)_3$, $V_{MeOH} = 5.3$ mL, $n_{H_2O} = 13.5$ mmol, $n_{DMM} = 4.50$ mmol.

Um das erstellte Modell des Reaktionsnetzwerks sowie die erhaltenen kinetischen Daten zu validieren, wurden die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten zur Berechnung der Reaktionsverläufe verwendet. Diese stimmen sehr gut mit den experimentellen Verläufen überein (Abbildung 4.9).

Die Aktivierungsparameter der Ruthenium-katalysierten reduktiven Schritte wurden aus der Eyring-Polanyi-Gleichung 4.3 und Gleichung 4.4 erhalten. Durch Auftragen des natürlichen Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante geteilt durch die Temperatur $\ln(k(T)/T)$ gegen die reziproke Temperatur T^{-1} (siehe auch Gleichung A.12 auf Seite 107), lässt sich die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger aus der Steigung und die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger aus dem Schnittpunkt mit der y-Achse der linearen Anpassung berechnen. Die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger(T)$ wurde anschließend aus der Legendre-transformierten Gibbs-Helmholtz-Gleichung 4.4 berechnet.

$$k(T) = \frac{\kappa \cdot k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{R \cdot T}} \quad (4.3)$$

$$\Delta G^\ddagger(T) = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger \quad (4.4)$$

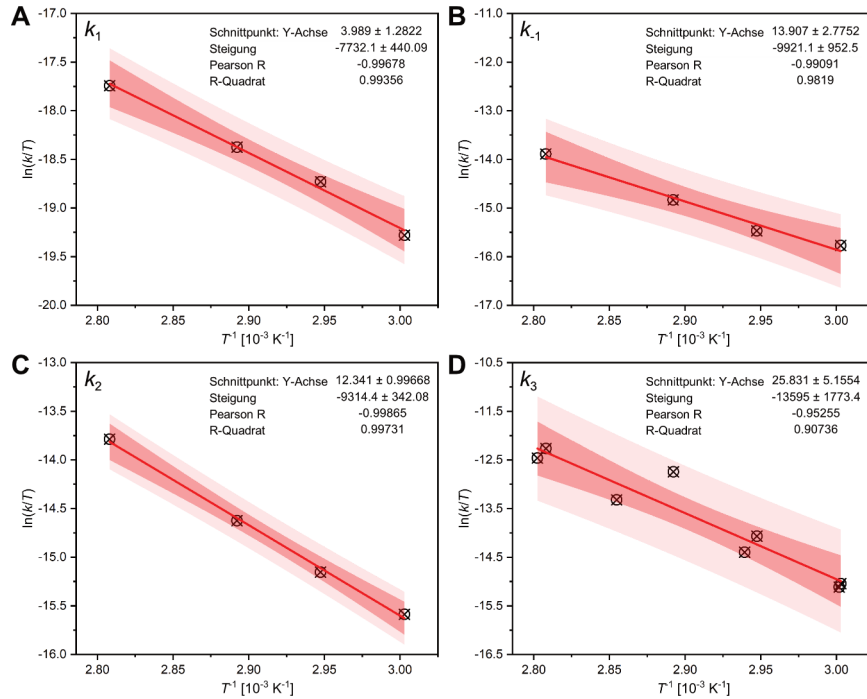


Abbildung 4.10: Eyring-Plots der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der reduktiven Schritte: **(A)** $k_1(T)$ der Reduktion von CO_2 mit nachfolgender Veresterung mit MeOH zu MF, **(B)** $k_{-1}(T)$ der Esterspaltung von MF und anschließender Zersetzung zu CO_2 und H_2 , **(C)** $k_2(T)$ der Reduktion von MF zu MM sowie **(D)** $k_3(T)$ der Reduktion von MM zu MeOH. Die lineare Anpassung ist als rote Linie, das Konfidenzband (95 %) als rotes Konkav und das Prognoseband (95 %) in blassrot dargestellt.

Aufgrund der höheren Varianz im Eyring-Plot der Geschwindigkeitskonstante k_3 für die Reduktion von MM zu MeOH und den daraus resultierenden größeren Fehlern der Aktivierungsparameter wurden die Hydrierungsexperimente mit DMM als Substrat zusätzlich ausgewertet. Unter der Annahme, dass die Geschwindigkeitskonstanten des Acetalgleichgewichts k_4 und k_{-4} um mehrere Größenordnungen höher sind als die der Reduktionsschritte und sofern keine Zersetzung von DMM stattfindet, sollten die Ergebnisse mit den anderen Werten für k_3 übereinstimmen. Die auf diese Weise ermittelten Datenpunkte (Tabelle 4.4 Einträge 5–8) passen gut in die lineare Eyring-Auftragung für k_3 und verringern sogar die Varianz. Dadurch kann rückgeschlossen werden, dass

Tabelle 4.5: Ermittelte Aktivierungsparameter der Ruthenium-katalysierten Schritte innerhalb der Umwandlung von CO₂ zu DMM.

Eintrag	Reaktion	ΔH^\ddagger [kJ mol ⁻¹]	ΔS^\ddagger [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	$\Delta G^\ddagger(333\text{ K})$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta G^\ddagger(353\text{ K})$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta G^\ddagger(373\text{ K})$ [kJ mol ⁻¹]
1	CO ₂ → MF	64.3 ± 3.7	-164.4 ± 10.6	119.0 ± 5.1	122.3 ± 5.2	125.6 ± 5.4
2	MF → CO ₂	82.5 ± 7.9	-82.0 ± 23.0	109.8 ± 11.0	111.4 ± 11.3	113.1 ± 11.7
3	MF → MM	77.4 ± 2.8	-95.3 ± 8.3	109.1 ± 4.0	111.0 ± 4.1	112.9 ± 4.2
4	MM → MeOH	113.0 ± 14.7	17.0 ± 42.9	107.3 ± 20.5	107.0 ± 21.1	106.7 ± 21.7

Die Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger und die Aktivierungsentropien ΔS^\ddagger wurden aus den Steigungen sowie den Schnittpunkten mit den y-Achsen der linearen Anpassungen in den Eyring-Auftragungen (Abbildung 4.10) berechnet. Die freien Aktivierungsenergien ΔG^\ddagger wurden daraus für 333 K, 353 K und 373 K berechnet.

das aufgestellte Modell des Reaktionsnetzwerks sowie die enthaltenen Vereinfachungen bezüglich Acetalgleichgewicht und Überreduktion valide sind.

Die ermittelten Aktivierungsparameter liegen innerhalb des üblichen Bereichs für Übergangsmetall-katalysierte Hydrierungen und sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Da die Temperatur der Reaktion in den vorangegangenen Untersuchungen in einem Bereich von 60 bis 100 °C lag, ist die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger für 333 K, 353 K und 373 K angegeben. Für das untersuchte Ruthenium-*N*-Triphos Katalysator-System steigen die Aktivierungsenthalpien von ΔH_1^\ddagger über ΔH_2^\ddagger zu ΔH_3^\ddagger an und reichen von 64.3 kJ mol⁻¹ bis 113.0 kJ mol⁻¹. In der gleichen Reihenfolge wird auch die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger größer und für die Reduktion von MM sogar positiv. Die ersten beiden Reduktionsschritte sind bei höheren Temperaturen benachteiligt, wobei der Effekt für die Hydrierung von MF nicht so stark ausgeprägt ist. Im Gegensatz dazu ist die Reduktion zu MeOH bei höheren Temperaturen sogar bevorzugt. Bei 333 K ist ΔG^\ddagger für den zweiten und dritten Reduktionsschritt innerhalb der Fehlergrenzen gleich und damit etwa 10 kJ mol⁻¹ niedriger als für den ersten Schritt. Bei höheren Temperaturen sind die Unterschiede stärker ausgeprägt und die Reduktion von MM zu MeOH weist die geringste Aktivierungsbarriere auf, was zu einer schnellen MeOH-Bildung führt. Die beobachteten Trends stimmen sehr gut mit den experimentellen Daten überein: Die Synthese von MF wird bei niedrigen Temperaturen durchgeführt,^[105] für die DMM-Synthese werden höhere^[103,104] und für MeOH die höchsten Temperaturen^[119,126] angewandt.

Eine weitere interessante Erkenntnis ist, dass alle Aktivierungsparameter der Reaktion von MF zu CO₂ und der Reduktion von MF zu MM innerhalb ihrer Fehler gleich sind (Tabelle 4.5 Einträge 2 und 3). Dies bedeutet, dass die beiden Teilreaktionen sehr stark miteinander konkurrieren, was die niedrigen Konzentrationen von MF im späteren Reaktionsverlauf erklärt.

Die absoluten Werte von ΔG^\ddagger für die reduktiven Schritte scheinen auf den ersten Blick für die Bildung von DMM unvorteilhaft zu sein. Dem stehen jedoch die hohen Raten der

Acetalbildung entgegen, welche aus dem Zusammenspiel der hohen Geschwindigkeitskonstante k_4 mit der hohen Konzentration an MeOH hervorgehen. Dies war eine der ursprünglichen Annahmen in dem hierin erarbeiteten Modell. Um unter den angewandten Bedingungen signifikante Mengen an DMM zu erhalten, muss letztlich sichergestellt werden, dass das Gleichgewicht zwischen MM und DMM möglichst weit auf der Seite des Vollacetals liegt, was durch hohe MeOH- und niedrige H_2O -Konzentrationen erreicht werden kann. Da bei der Bildung von Dimethoxymethan aus Kohlenstoffdioxid zwangsläufig zwei Äquivalente Wasser gebildet werden, stellt das Entfernen von H_2O die beste Möglichkeit dar, die DMM-Synthese weiter zu verbessern.

4.6.3 Simulation von Reaktionsprofilen

Aufgrund der hohen Genauigkeit zwischen den empirisch beobachteten Trends und den auf Basis der ermittelten kinetischen Parameter berechneten Konzentrationsprofilen (Abbildung 4.9) sollte abschließend getestet werden, ob sich das hier vorgestellte Modell eignet, um Reaktionsverläufe über den untersuchten Parameterraum hinaus vorherzusagen. Dafür wurden die Konzentrationsprofile für unterschiedliche Temperaturen, CO₂- und H₂-Drücke, Zusammensetzungen des Lösungsmittels sowie Volumina der Gasphase durch Extrapolation der Prozessparameter simuliert.²⁷

Generell lässt sich aus den Simulationen erkennen, dass höhere Drücke zu gesteigerten Umsatzraten führen, was durch die erhöhten Konzentrationen an gelöstem Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid erklärt werden kann.²⁸ Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich die Produktverteilung von Methylformiat zu Dimethoxymethan und schließlich zu Methanol, was in den Reaktionsprofilen in Abbildung 4.11 entlang der äußeren x-Achse deutlich zu erkennen ist. Die Maxima der Konzentrationen an MF und DMM verschieben sich außerdem zu kürzeren Reaktionszeiten. Für die bevorzugte Bildung von MF, DMM oder MeOH konnten verschiedene Kombinationen der Reaktionsparameter identifiziert werden. Die entsprechenden simulierten Reaktionsprofile sind im Trellis-Plot für 20 bar CO₂ zu finden (Abbildung 4.11).²⁹

Bei 90 °C, 90 bar H₂ und 20 bar CO₂ entsteht DMM als Hauptprodukt mit einer maximalen Konzentration von 0.82 mol L⁻¹ nach knapp 6 Stunden, was einer simulierten TON_{DMM,sim} von 1090 entspricht (Abbildung 4.11 Mitte). Unter Berücksichtigung der signifikanten Unterschiede im experimentellen Aufbau und der Tatsache, dass die kinetischen Parameter durch Extrapolation der Prozessparameter erhalten wurden, stimmt die Vorhersage gut mit der TON_{DMM,exp} von 786 überein, welche für die gleiche Temperatur und die gleichen Partialdrücke experimentell ermittelt wurde (siehe auch Tabelle 4.3 Eintrag 1).^[103]

Bei 120 °C und 120 bar H₂ ist die Reaktion zu MeOH stark begünstigt (Abbildung 4.11 oben rechts), wodurch sich die Ergebnisse der Optimierungen zur MeOH-Bildung in anderen Lösungsmitteln erklären lassen.^[119,126,128] Der CO₂-Druck hat unter diesen Bedingungen keinen großen Einfluss mehr auf die Produktverteilung und wirkt sich in geringem Maß positiv auf die Bildung von MeOH aus.

Bei niedrigeren Temperaturen verringern sich alle Reaktionsraten, wobei die Reduktion von CO₂ zu MF davon am geringsten betroffen ist. In Kombination mit einem niedrigeren H₂-Druck kann die Reaktion so eingestellt werden, dass bevorzugt MF gebildet wird

²⁷Die für die Simulationen verwendeten dimensionslosen Henry-Konstanten sind in Tabelle A.2 auf Seite 106 gelistet.

²⁸Vergleiche auch die Reaktionsprofile entlang der äußeren y-Achse in Abbildung 4.11.

²⁹Die Trellis-Plots der simulierten Reaktionsprofile mit 10 (Abbildung A.2) beziehungsweise 30 bar CO₂ (Abbildung A.3) sind im Anhang auf den Seiten 109 und 110 abgebildet.

(Abbildung 4.11 unten links). Dieser Zusammenhang konnte bereits in den vorangegangenen Screenings experimentell gezeigt werden (siehe auch Abbildung 4.2 A auf Seite 30).^[103]

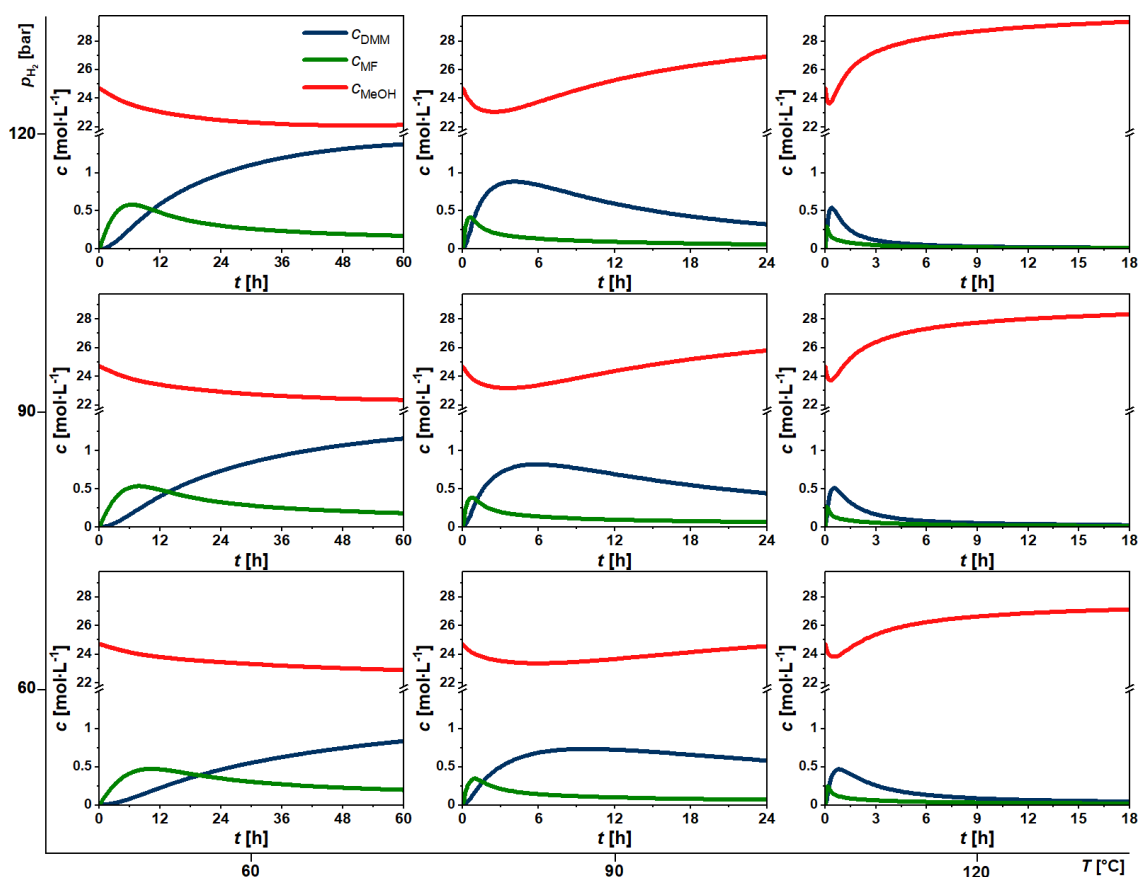


Abbildung 4.11: Trellis-Plot der simulierten Reaktionsprofile der Ruthenium-katalysierten Umwandlung von CO_2 mit $n_{\text{Kat}} = 4.50 \mu\text{mol}$ $[\text{Ru}(\text{N-Triphos}^{\text{Ph}})(\text{tmm})]$ **54a**, $n_{\text{Add}} = 18.0 \mu\text{mol}$ $\text{Al}(\text{OTf})_3$ und $p_{\text{CO}_2} = 20 \text{ bar}$. Die Skalierung der inneren y-Achse ist vor und nach der Achsenunterbrechung unterschiedlich.

Da die Reaktionsraten sehr stark von der Verfügbarkeit der gasförmigen Reaktanden in Lösung abhängig sind, sollte der Einfluss eines Lösungsmittelgemischs auf die Reaktion durch entsprechende Simulationen veranschaulicht werden. Durch Austausch eines Teils von MeOH gegen ein Lösungsmittel mit anderen Lösungseigenschaften lassen sich die Konzentrationen der gelösten Gase anpassen, um spezielle Schritte der Reaktion zu begünstigen, aber weiterhin die Möglichkeit der Acetalbildung gewährleisten. Ein Beispiel dafür ist 1,4-Dioxan, in welchem CO_2 eine höhere und H_2 eine niedrigere Löslichkeit aufweist.^[129,130] Die Henry-Konstanten für das Lösungsmittelgemisch wurden aus den

Volumenanteilen und den Henry-Konstanten der reinen Lösungsmittel abgeschätzt und anschließend für die Simulation der Reaktionsprofile verwendet.³⁰ Die Reaktionsparameter sind den Bedingungen einer Studie mit Fokus auf MF-Bildung der Klankermayer-Gruppe nachempfunden ($T = 60\text{ °C}$, $p_{\text{H}_2} = 90\text{ bar}$, $p_{\text{CO}_2} = 30\text{ bar}$, MeOH / 1,4-Dioxan 2:1). In dem simulierten Reaktionsverlauf (Abbildung 4.12 A) erreicht die MF-Konzentration nach 7 Stunden ein Maximum von 0.64 mol L^{-1} , was einer $\text{TON}_{\text{MF, sim}}$ von 853 entspricht. Gleichzeitig liegt bei dieser Maximalkonzentration ein hohes Verhältnis von MF zu DMM mit 3 : 1 (73 %) vor. Obwohl einige der Reaktionsparameter wie die Stoffmenge an Katalysator und das Volumen des Reaktors des hier vorgestellten Modells für diese Vorhersage nicht berücksichtigt werden konnten, stimmen die simulierten und experimentellen Ergebnisse gut überein ($\text{TON}_{\text{MF, exp}} = 745$, Selektivität 80 % MF nach 18 Stunden) und verdeutlichen somit das Potential dieses Modells.^[105] Zusätzlich wurde noch der Reaktionsverlauf für das Lösungsmittelgemisch MeOH / 1,4-Dioxan mit dem Verhältnis 1 : 2 simuliert (Abbildung 4.12 B). Unter diesen Bedingungen läuft die Reaktion langsamer ab, was sich durch die niedrigeren Konzentrationen an MeOH und gelöstem H_2 erklären lässt. Außerdem liegt die Maximalkonzentration an MF mit 0.48 mol L^{-1} deutlich niedriger als für den Verlauf aus Abbildung 4.12 A. Aufgrund der bereits erwähnten Näherungen lässt sich der zeitliche Verlauf der Simulationen noch nicht genau nachbilden. Dies kann sich potentiell durch Verfeinerungen des Modells, wie der Aufnahme der verwendeten Katalysator-Stoffmenge, verbessern lassen.

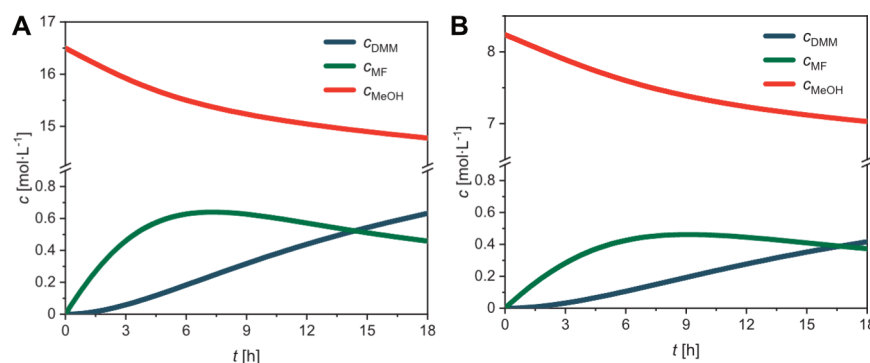


Abbildung 4.12: Simulierte Reaktionsprofile der Ruthenium-katalysierten Umwandlung von CO_2 mit $n_{\text{Kat}} = 4.50\text{ }\mu\text{mol}$ $[\text{Ru}(\text{N-Triphos}^{\text{Ph}})(\text{tmm})]$ **54a**, $n_{\text{Add}} = 18.0\text{ }\mu\text{mol}$ $\text{Al}(\text{OTf})_3$, $p_{\text{H}_2} = 90\text{ bar}$, $p_{\text{CO}_2} = 30\text{ bar}$, $T = 60\text{ °C}$ und verschiedenen Lösungsmittelgemischen. **(A)** $V_{\text{soln}} = 4.0\text{ mL MeOH} + 2.0\text{ mL 1,4-Dioxan}$. **(B)** $V_{\text{soln}} = 2.0\text{ mL MeOH} + 4.0\text{ mL 1,4-Dioxan}$. Die Skalierung der y-Achse ist vor und nach der Achsenunterbrechung unterschiedlich.

³⁰Siehe Gleichungen A.13, A.14 und A.15 auf Seite 108 sowie die Literatur^[121,122,129,130] für eine Abschätzung. Die für die Simulationen verwendeten dimensionslosen Henry-Konstanten der Lösungsmittelgemische sind in Tabelle A.3 auf Seite 108 gelistet.

Einen bedeutenden Einfluss auf die Gesamtreaktion und speziell auf die Überreduktion hat neben dem Wassergehalt auch das Gasvolumen, beziehungsweise das Volumenverhältnis zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase. Bei den in diesem Kapitel durchgeführten Untersuchungen und Simulationen lagen diese Volumina bisher bei $V_{\text{soln}} = 6.0 \text{ mL}$ und $V_{\text{gas}} = 24 \text{ mL}$, was durch den technischen Aufbau des verwendeten Autoklaven vorgegeben war. Daraus ergeben sich bei $p_{\text{CO}_2} = 20 \text{ bar}$ und $p_{\text{H}_2} = 90 \text{ bar}$ Stoffmengen von insgesamt 38 mmol CO_2 und 89 mmol H_2 mit einem Verhältnis von 1:2.3 im Reaktor. Aufgrund der geringen Löslichkeit von H_2 in MeOH und der fast 15fach besseren Löslichkeit von CO_2 wird das Verhältnis der Gesamtstoffmengen von CO_2 / H_2 größer, wenn man das Gasvolumen verringert. Dadurch lässt sich die Verfügbarkeit des für die Überreduktion zu Methanol benötigten Wasserstoffs beeinflussen. Bei Halbierung des Gasvolumens auf 12 mL liegt das Verhältnis bei 1:1.6 und bei einer Reduktion auf 6.0 mL schon bei 1:1. Infolgedessen wird DMM nach Erreichen der Maximalkonzentration langsamer verbraucht (vergleiche Abbildung 4.13 und Abbildung 4.11 Mitte) wodurch eine sehr hohe Selektivität erreicht werden kann, die jedoch mit einer leicht verringerten Maximalkonzentration an DMM einhergeht.

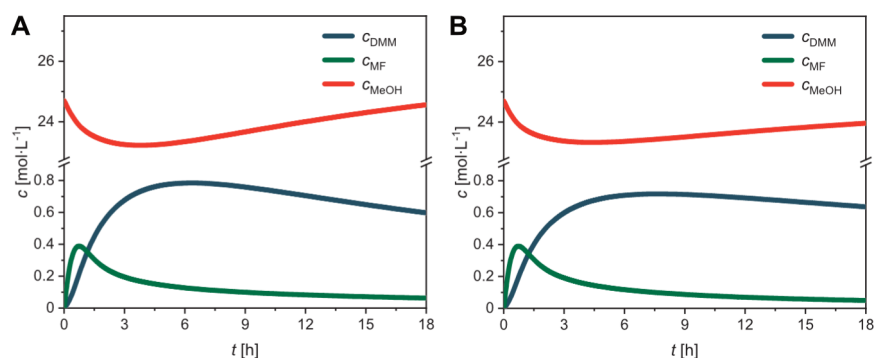


Abbildung 4.13: Simulierte Reaktionsprofile der Ruthenium-katalysierten Reduktion von CO_2 mit $n_{\text{Kat}} = 4.50 \mu\text{mol}$ $[\text{Ru}(\text{N-Triphos}^{\text{Ph}})(\text{tmm})]$ **54a**, $n_{\text{Add}} = 18.0 \mu\text{mol}$ $\text{Al}(\text{OTf})_3$, $p_{\text{H}_2} = 90 \text{ bar}$, $p_{\text{CO}_2} = 20 \text{ bar}$, $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ und $V_{\text{MeOH}} = 6.0 \text{ mL}$ für verschiedene Gasvolumina: **(A)** $V_{\text{gas}} = 12 \text{ mL}$, $n_{\text{CO}_2, \text{ges}} = 28 \text{ mmol}$, $n_{\text{H}_2, \text{ges}} = 46 \text{ mmol}$; **(B)** $V_{\text{gas}} = 6.0 \text{ mL}$, $n_{\text{CO}_2, \text{ges}} = 24 \text{ mmol}$, $n_{\text{H}_2, \text{ges}} = 24 \text{ mmol}$. Die Skalierung der y-Achse ist vor und nach der Achsenunterbrechung unterschiedlich.

Mit weiteren Untersuchungen zum Einfluss der Katalysator-Stoffmenge oder auch zu verschiedenen Katalysatoren³¹ sollte sich das erarbeitete Modell sogar noch verfeinern lassen. Die Beispiele zur Variation des Lösungsmittels und der Reaktionsvolumina ver-

³¹Erste kinetische Untersuchungen, bei der die Geschwindigkeitskonstanten der reduktiven Schritte verschiedener Katalysatoren relativ zueinander verglichen wurden, zeigen, dass Einflüsse der elektronischen Effekte in Triphos- und anderen Phosphin-Liganden auf die verschiedenen Teilreaktionen unterschiedlich ausfallen können.^[119,124]

deutlichen nochmals das Potential, welches die Simulation von Reaktionsprofilen für die Prozessoptimierung bietet. Letzten Endes sollten solche Methoden auch bei einer möglichen industriellen Umsetzung in Betracht gezogen werden, um die verschiedenen Einflüsse der Prozessparameter auf die Bildung von DMM und damit die direkten Auswirkungen auf den Prozess vorhersagen zu können.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Für die reduktive Umwandlung von Kohlenstoffdioxid mit Wasserstoff zu Dimethoxymethan wurde eine Reihe an Ruthenium-Komplexen synthetisiert und charakterisiert. Ausgehend von der Triphos-Grundstruktur konnten strukturell modifizierte Liganden erhalten werden. Dies wurde (1) durch Variation der funktionellen Gruppen an der Phosphin-Einheit, (2) durch den Austausch des verbrückenden Kohlenstoffs im Ligandenrückgrat mit den Heteroatomen N, Si und P, (3) durch Substitution eines Ligandenarms durch eine hemilabile Py-Gruppe und (4) durch den Austausch der Phosphin- mit einer Phosphinit-Gruppe realisiert. Aus den synthetisierten Komplexen konnte für drei neue Verbindungen die Kristallstruktur erhalten werden.

In einer Voruntersuchung wurden die vielversprechendsten Kandidaten aus der erstellten Katalysatorbibliothek ermittelt (Abbildung 5.1 oben rechts). Als bevorzugte Struktur für eine hohe katalytische Aktivität konnten die tripodalen und tridentaten Triphos-Liganden identifiziert werden. In den darauffolgenden linearen Screenings der Reaktionsparameter mit den Hetero-Triphos-Komplexen $[\text{Ru}(\text{N-Triphos}^{\text{Ph}})(\text{tmm})]$ **54a**, $[\text{Ru}(\text{PhSi-Triphos}^{\text{Ph}})(\text{tmm})]$ **58a**, $[\text{Ru}(\text{MeSi-Triphos}^{\text{Ph}})(\text{tmm})]$ **58b** und $[\text{Ru}(\text{P-Triphos}^{\text{Ph}})(\text{tmm})]$ **59** wurde eine Aktivitätssteigerung auf mehr als das Dreieinhalbfache erreicht (Abbildung 5.1 oben). Komplex **54a** lieferte die besten TON für DMM mit 786, Katalysator **58b** mit 1370 für MF. Beide Ergebnisse stellten zum Zeitpunkt der Untersuchungen die höchste Aktivität dar, die für diese Reduktion von CO_2 berichtet wurde. Der Vergleich der untersuchten Komplexe bezüglich ihrer strukturellen und katalytischen Eigenschaften verdeutlicht, dass der N-Triphos-Ligand eine günstige räumliche Anordnung am Zentralatom Ruthenium aufweist, was mit den höchsten Umsatzzahlen bezüglich DMM zusammenfällt. Das Potential von Algorithmus-basierten Arbeitstechniken wurde am Beispiel der multivariaten Prozessoptimierung für das $[\text{Ru}(\text{N-Triphos}^{\text{Ph}})(\text{tmm})]$ -System illustriert.

Die Konzentrationsprofile von MF und DMM wurden mittels *in situ* IR-spektroskopischer Messungen beobachtet. Aus den daraus gewonnenen Erkenntnissen und aus den Ergebnissen vorangegangener Berichte wurde ein Reaktionsnetzwerk erstellt, welches alle relevanten Teilschritte beinhaltet. Durch die Analyse des zugrunde liegenden Netzwerks konnten die Geschwindigkeitskonstanten (k_1 , k_{-1} , k_2 , k_3) und Aktivierungsparameter (ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger) der reduktiven Schritte bestimmt werden (Abbildung 5.1 rechts). Die Reduktion von gelöstem CO_2 zu MF wurde dabei als geschwindigkeitsbestimmender

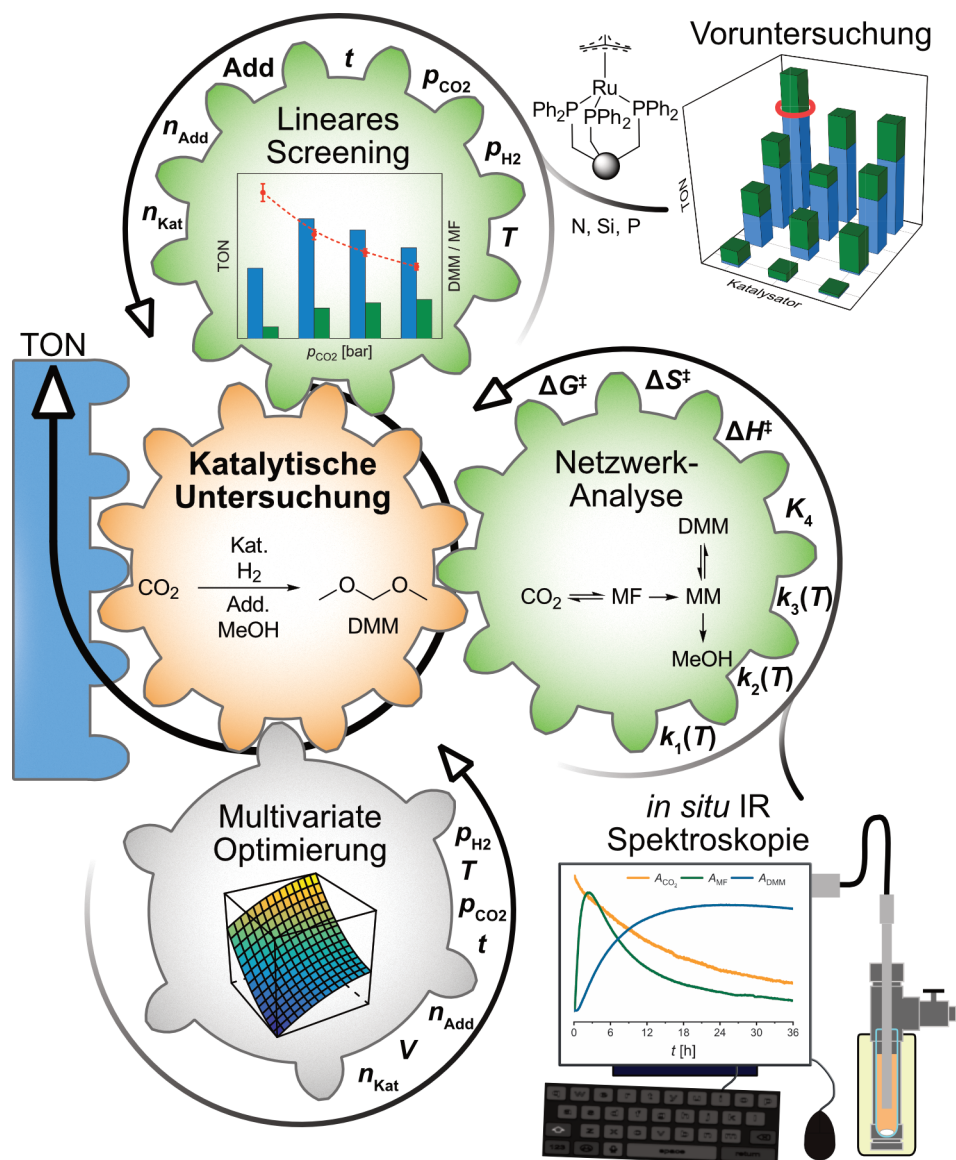


Abbildung 5.1: Übersicht der in diesem Projekt durchgeführten Untersuchungen zur katalytischen Umsetzung von CO₂ zu DMM mit Ruthenium-Triphos-Katalysatoren und H₂ als Reduktionsmittel.

Schritt ermittelt. Die Temperatur hat auf die Produktverteilung den größten Einfluss, was sich durch die ermittelten freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger der Teilschritte erklären lässt. Das Acetalgleichgewicht zwischen DMM und MM wurde als vielversprechende Möglichkeit für eine weitere Optimierung des Prozesses identifiziert. Das bei der Reaktion entstehende Wasser wirkt der Bildung von DMM entgegen. Zusätzlich beschleunigt es die Zersetzung von MF zu CO_2 und H_2 , was der Rückreaktion des ersten reduktiven Schritts entspricht. Als Konsequenz muss H_2O aus der Reaktionslösung entfernt werden, um die DMM-Ausbeute zu steigern. Dies lässt sich möglicherweise durch die Verwendung von Membranreaktoren realisieren, welche bereits in anderen Synthesen Anwendung finden, bei denen ebenfalls Wasser der Produktbildung entgegenwirkt.^[131] Das erstellte kinetische Modell wurde verwendet, um Reaktionsprofile über den untersuchten Parameterraum hinaus vorherzusagen. Aus den Simulationen wurden verschiedene Kombinationen an Prozessparametern identifiziert, bei denen entweder MF, DMM oder MeOH als Hauptprodukt gebildet wird. Diese simulierten Reaktionsprofile stimmen gut mit den Ergebnissen aus vorangegangenen experimentellen Arbeiten überein und verdeutlichen dadurch das Potential von kinetischen Modellen zur Prozessoptimierung.

Wie in zusätzlich durchgeführten Experimenten gezeigt wurde, lässt sich das als Intermediat gebildete MF in den Prozess zurückführen und so die Ausbeute an DMM verbessern. Nach der Abtrennung von DMM lässt sich Formaldehyd nach Hydrolyse und darauffolgender fraktionierter Destillation aus dem Acetal herstellen.^[22] Auch DMM selbst weist ein hohes Potential für die Anwendung in größerem Maßstab unter anderem als Energieträger auf.^[62,64,65] Durch die Verwendung von H_2 und CO_2 aus nicht-fossilen Quellen in Kombination mit erneuerbaren Energien ist so eine ökologisch und ökonomisch effiziente Kreislaufwirtschaft für Kohlenstoff vorstellbar.^[8,11,21]

Für eine industrielle Anwendung bietet der Ruthenium-*N*-Triphos-Komplex **54a** die Vorteile, dass er an Luft mindestens zwei Monate und unter inerten Bedingungen in Lösung über zwei Wochen stabil ist. Des Weiteren lassen sich die Synthesen des Liganden sowie des Komplexes auf größere Stoffmengen skalieren.^[103] Für den regulären Triphos-Ruthenium-Komplex **18** wurde bereits ein Konzept zum Katalysator-Recycling erarbeitet und gezeigt, dass sich die Desaktivierung durch Zugabe von monodentaten Phosphin-Additiven reduzieren lässt.^[118] Es kann davon ausgegangen werden, dass sich beides auch für das Stickstoff-Analogon **54a** anwenden lässt.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeines

6.1.1 Arbeitstechniken

Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Synthesen wurden unter Argonatmosphäre und Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Argon Gas (Ar 5.0) wurde mittels Silica Gel und Molekularsieb (4 Å) getrocknet. Alle Glasgeräte wurden vor Verwendung mittels Standard-Schlenktechnik drei Mal ausgeheizt. Reaktionen im NMR-Maßstab wurden in J. Young NMR Röhrchen durchgeführt. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die isolierten Produkte nach der Aufreinigung.

6.1.2 Lösungsmittel und Chemikalien

Lösungsmittel (Et_2O , *n*-Pentan und Toluol) wurden in einer MB SPS-5 Lösungsmittelanlage getrocknet und unter Stickstoffatmosphäre gelagert. Alle anderen verwendeten Lösungsmittel und Chemikalien wurden über die Chemikalienausgabe des Instituts für Chemie und Pharmazie der LMU München oder auf kommerziellem Wege bezogen (abcr GmbH, Acros Organics b.v.b.a., Sigma-Aldrich Co. LLC., Strem Chemicals Inc. and TCI Europe N.V.) und entsprechend der Angaben gelagert und verwendet. Luft- und feuchtigkeitsempfindliche synthetisierte Verbindungen wurden unter Argonatmosphäre und falls nötig bei 5 oder $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Die verwendeten trockenen Lösungsmittel wurden über Molekularsieb (3 Å) sowie unter Argonatmosphäre aufbewahrt und mithilfe von drei *freeze-pump-thaw* Zyklen entgast. Das in den Katalysen verwendete trockene MeOH ($<0.002\%$ H_2O) wurde von Sigma-Aldrich Co. LLC. bezogen und nach Entgasen ohne Molekularsieb unter Argonatmosphäre gelagert. Argongas (Ar 5.0), Wasserstoffgas (H_2 5.0) und Kohlenstoffdioxidgas (CO_2 4.5) wurden von der Firma Air Liquide Deutschland GmbH bezogen. Argon wurde wie oben beschrieben getrocknet, Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid direkt verwendet.

6.2 Analytik

6.2.1 NMR-Spektroskopie

Kernresonanzspektroskopische Aufnahmen wurden an einem 400 MHz Bruker Avance III HD, einem 400 MHz Bruker Avance III HD Spektrometer mit CryoProbe Prodigy oder einem 800 MHz Bruker Avance III HD Spektrometer mit einem CryoProbe unter Anleitung von Dr. D. Stephenson durchgeführt. Die Signal-Multiplizitäten werden mithilfe folgender Abkürzungen gekennzeichnet: s = Singulett, bs = breites Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett und m = Multiplett. Alle NMR-Spektren wurden unter Verwendung des Programms TopSpin 4.0.5 der Firma Bruker ausgewertet.

¹H-NMR Spektroskopie: Chemische Verschiebungen δ werden in ppm angegeben und beziehen sich auf die Verschiebung der zur internen Kalibrierung verwendeten deuterierten Lösungsmittel.^[132] Kopplungskonstanten J werden in Hz angegeben. Die Zuordnung erfolgte unter Zuhilfenahme von ¹H-¹H-COSY-, ¹H-¹H-TOCSY-, ¹H-¹³C-HSQC-ME- und ¹H-¹³C-HMBC-Spektren.

¹³C-NMR Spektroskopie: Chemische Verschiebungen δ werden in ppm angegeben und beziehen sich auf die Verschiebung der zur internen Kalibrierung verwendeten deuterierten Lösungsmittel.^[132] Die Zuordnung erfolgte unter Zuhilfenahme von ¹H-¹³C-HSQC-ME- und ¹H-¹³C-HMBC-Spektren und bezieht sich auf Protonen-entkoppelte Messungen.

³¹P-NMR Spektroskopie: Chemische Verschiebungen δ werden in ppm angegeben und beziehen sich auf die Verschiebung des zur externen Kalibrierung verwendeten Standards (85 % H₃PO₄ in D₂O). Die Zuordnung bezieht sich auf Proton-entkoppelte Messungen.

Die ¹H-NMR Spektren für die Quantifizierung wurden mit einer *pulse width* von 3.6 μ s (30° *flip angle*), einer *acquisition time* von 4.1 s und einer *delay time* von 1.0 s oder einer *pulse width* von 5.0 μ s (30° *flip angle*), einer *acquisition time* von 5.1 s und einer *delay time* von 1.0 s aufgenommen.

6.2.2 Massenspektrometrie

Hochaufgelöste Massenspektren wurden von der massenspektrometrischen Abteilung der LMU München unter Anleitung von Dr. W. Spahl aufgenommen. Messungen wurden mit einem an den Gaschromatographen gekoppelten Thermo Finnigan Mat 95 der Firma Thermo Fisher Scientific (Waltham, MA, Vereinigte Staaten) oder einem MStation Sektorfeld Massenspektrometer der Firma Jeol (Akishima, Präfektur Tokio, Japan) durchgeführt. Neben der Ionisierungsmethode (EI[±], ESI[±]) wird der Molekülpeak [M][±],

$[M\pm H]^\pm$ oder das Signal mit der höchstens Intensität (100 %) $[M\pm R]^\pm$ mit berechnetem und detektiertem Masse-zu-Ladung-Verhältnis m/z angegeben.

6.2.3 Elementaranalyse

Quantitative Elementaranalysen wurden an den Geräten Elementar vario EL oder Elementar vario MICRO cube unter Anleitung von Dr. B. Kempf durchgeführt.

6.2.4 Röntgenstrukturanalyse

Einkristallröntgenstrukturanalysen wurden an einem Bruker D8 Venture TXS durchgeführt. Als monochromatische Strahlungsquelle diente eine Molybdän-Anode (K_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Die Strukturen wurden von Dr. P. Mayer gelöst. Für die graphische Darstellung wurde das Programm Mercury 4.1.0 verwendet.

6.2.5 Infrarotspektroskopie

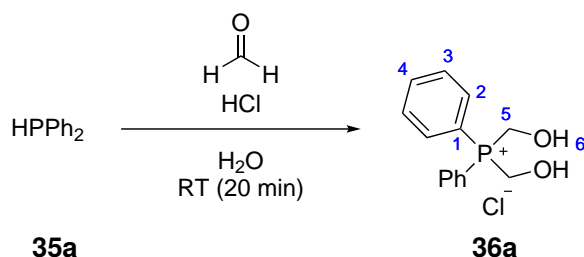
Infrarotspektren der isolierten und gereinigten Produkte wurden an einem Thermo Scientific Nicolet 700 ATR-FT-IR Spektrometer aufgenommen. Die Hintergrund-Transmission wurde vor der Probe gemessen und abgezogen. Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ sind in cm^{-1} angegeben.

Die *in situ* IR-Messungen wurden an einem Mettler-Toledo ReactIR 15 mit DiComp Sensor (DST Serie 6.3 mm AgX Einkristallfaser, 1.5 m Faserlänge, 216 mm Probenkopflänge) in Kombination mit einem Hochdruckadapter (1/2" NPT) sowie der Mettler-Toledo Software iC IR 7.1 durchgeführt. Die IR Spektren wurden in Intervallen von 1 min mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} im Bereich von $3000 - 650 \text{ cm}^{-1}$ mit einer Scanzahl von 256 aufgezeichnet. In einigen Fällen wurden die Intervalle für die Aufzeichnung nach 24 h auf 2 min geändert. Die Reaktionstemperatur im Inneren des Autoklaven wurde mithilfe des integrierten Temperatursensors am Probenkopf der ReactIR Sonde gemessen. Mithilfe einer externen Kalibrierung, welche mit der in iC IR 7.1 integrierten Software iC Quant erstellt wurde, wurden die zeitlichen Verläufe der Flächen von MF (Peak bei 1735 cm^{-1} , C=O-Streckschwingung Bereich: $1743 - 1710 \text{ cm}^{-1}$, *Baseline*: $1765 - 1690 \text{ cm}^{-1}$) sowie DMM (Peak bei 923 cm^{-1} , symmetrische O–C–O-Streckschwingung, Bereich: $940 - 914 \text{ cm}^{-1}$, *Baseline*: $940 - 914 \text{ cm}^{-1}$) in Konzentrationsverläufe umgewandelt. Dafür wurden die zweiten Ableitungen der IR-Spektren verwendet. Diese sind deutlich geringer von Eigenabsorptionsphänomenen beeinflusst, welche aufgrund der Positionierung der Sonde auftreten können.

6.3 Synthesevorschriften

6.3.1 Ligandensynthese

6.3.1.1 Bis(hydroxymethyl)diphenylphosphoniumchlorid **36a**



Verbindung **36a** ist literaturbekannt^[86] und wurde nach einer Vorschrift aus der Literatur synthetisiert.^[102]

Eine Mischung aus Diphenylphosphin **35a** (9.31 g, 8.70 mL, 50.0 mmol, 1.0 Äq.), entgaster konzentrierter Salzsäure (37 wt %, 7.04 mL, 85.0 mmol, 1.7 Äq.) und entgaster wässriger Formaldehydlösung (37 wt %, 14.5 mL, 195 mmol, 3.9 Äq.) wurde für 20 min bei RT gerührt. Die flüchtigen Komponenten wurden *in vacuo* entfernt. Durch Zugabe von Aceton (5.0 mL) wurde die Bildung von Feststoff herbeigeführt. Der entstandene farblose Feststoff wurde abfiltriert und mit Et₂O (3 × 10 mL) gewaschen. Das Produkt **36a** (12.9 g, 45.6 mmol, 91 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.83 – 7.77 (m, 6H, H^{2,4}), 7.67 – 7.62 (m, 4H, H³), 5.06 (s, 4H, H⁵).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 135.3 (d, ⁴J_{C-P} = 3.1 Hz, 2C, C⁴), 133.4 (d, ²J_{C-P} = 8.5 Hz, 4C, C²), 130.4 (d, ³J_{C-P} = 10.8 Hz, 4C, C³), 116.2 (d, ¹J_{C-P} = 73.2 Hz, 2C, C¹), 54.7 (d, ¹J_{C-P} = 55.9 Hz, 2C, C⁵).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 13.39 (s, 1P).

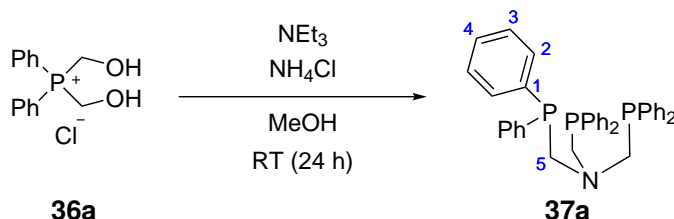
HR-MS (ESI⁺, CHCl₃, FIA, ACN/H₂O):

[M-CH ₂ O-Cl] ⁺ : C ₁₃ H ₁₄ OP ⁺	berechnet <i>m/z</i>	217.0777
	gefunden <i>m/z</i>	217.0776

IR (FT-ATR): $\tilde{\nu}$ = 3161, 3094, 3065, 3021, 2929, 2887, 2877, 2821, 2607, 1588, 1489, 1437, 1418, 1311, 1288, 1238, 1210, 1191, 1118, 1112, 1059, 1051, 934, 891, 844, 752, 740, 688 cm⁻¹.

EA (vario MICRO):

C ₁₄ H ₁₆ ClO ₂ P	berechnet [%]	C 59.48, H 5.70
	gefunden [%]	C 58.72, H 5.69

6.3.1.2 *N*-Triphos^{Ph} 37a

Verbindung **37a** ist literaturbekannt^[133] und wurde nach einer Vorschrift aus der Literatur synthetisiert.^[84]

Bis(hydroxymethyl)diphenylphosphoniumchlorid **36a** (2.61 g, 9.23 mmol, 1.0 Äq.) wurde in MeOH (10 mL) gelöst und NEt₃ (2.56 mL, 18.5 mmol, 2.0 Äq.) dazugegeben. Die Lösung wurde für 1 h bei RT gerührt. Eine Lösung aus NH₄Cl (160 mg, 3.05 mmol, 0.33 Äq.) in NEt₃ (2.56 mL, 18.5 mmol, 2.0 Äq.) und MeOH (10 mL) wurde dazugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei RT gerührt. Der entstandene Feststoff wurde filtriert und mit MeOH (3 × 10 mL) gewaschen. Das Produkt **37a** (1.67 g, 2.73 mmol, 90 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.39 – 7.33 (m, 12H, H^{2/3}), 7.29 – 7.18 (m, 18H, H^{2/3,4}), 3.79 (d, ²J_{H-P} = 3.6 Hz, 6H, H⁵).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 137.9 (d, ¹J_{C-P} = 12.2 Hz, 6C, C¹), 133.3 (d, ^{2/3}J_{C-P} = 18.2 Hz, 12C, C^{2/3}), 128.6 (s, 6C, C⁴), 128.4 (d, ^{2/3}J_{C-P} = 6.9 Hz, 12C, C^{2/3}), 60.2 – 59.9 (m, 3C, C⁵).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = -28.96 (s, 3P).

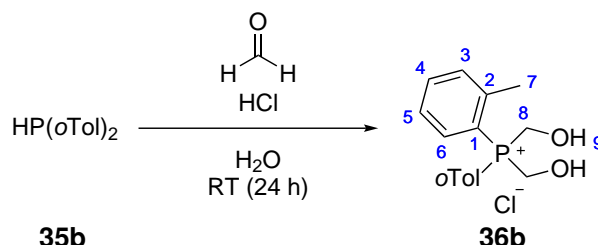
HR-MS (ESI⁺, CHCl₃, FIA: ACN/H₂O):

[M+O ₂ -PPh ₂] ⁺ : C ₂₇ H ₂₆ NO ₂ P ₂ ⁺	berechnet <i>m/z</i>	458.1433
	gefunden <i>m/z</i>	458.1431

IR (FT-ATR): $\tilde{\nu}$ = 3067, 3048, 3014, 2998, 2927, 2903, 2843, 2802, 2789, 2779, 1952, 1885, 1876, 1583, 1568, 1478, 1429, 1419, 1383, 1298, 1276, 1230, 1211, 1178, 1097, 1073, 1067, 1052, 1025, 934, 883, 868, 863, 757, 745, 739, 691 cm⁻¹.

EA (vario MICRO):

C ₃₉ H ₃₆ NP ₃	berechnet [%]	C 76.59, H 5.93, N 2.39
	gefunden [%]	C 75.64, H 5.96, N 2.31

6.3.1.3 Bis(hydroxymethyl)di(*o*-tolyl)phosphoniumchlorid **36b**

Eine Mischung aus Di(*o*-tolyl)phosphin **35b** (1.00 g, 4.67 mmol, 1.0 Äq.), entgaster konzentrierter Salzsäure (37 wt %, 0.66 mL, 7.93 mmol, 1.7 Äq.) und entgaster wässriger Formaldehydlösung (37 wt %, 1.36 mL, 18.2 mmol, 3.9 Äq.) wurde für 24 h bei RT gerührt. Die flüchtigen Komponenten wurden *in vacuo* entfernt und der ölige Rückstand mit DCM (4 × 2.0 mL) co-evaporiert. Der entstandene Feststoff wurde in DCM (2.0 mL) gelöst und mit Et₂O (5.0 mL) ausgefällt. Der Überstand wurde mithilfe einer Filterkanüle entfernt. Der Waschvorgang wurde noch zwei Mal wiederholt und anschließend der Feststoff mit EtOAc (3 × 5.0 mL) gewaschen. Das Produkt **36b** (786 mg, 2.53 mmol, 54 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.19 – 8.12 (m, 2H, H⁶), 7.66 – 7.60 (m, 2H, H⁴), 7.52 – 7.46 (m, 2H, H⁵), 7.36 – 7.30 (m, 2H, H³), 5.90 (bs, 2H, H⁹), 5.17 (d, ²J_{H-P} = 1.5 Hz, 4H, H⁸), 2.10 (s, 6H, H⁷).

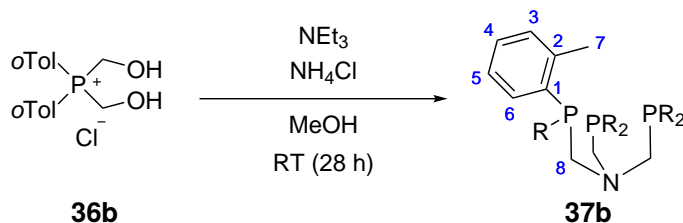
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 142.5 (d, ²J_{C-P} = 6.9 Hz, 2C, C²), 135.1 (d, ⁴J_{C-P} = 2.9 Hz, 2C, C⁴), 134.1 (d, ²J_{C-P} = 9.2 Hz, 2C, C⁶), 133.0 (d, ³J_{C-P} = 10.8 Hz, 2C, C³), 128.1 (d, ³J_{C-P} = 11.6 Hz, 2C, C⁵), 116.4 (d, ¹J_{C-P} = 68.6 Hz, 2C, C¹), 54.2 (d, ¹J_{C-P} = 55.5 Hz, 2C, C⁸), 21.7 (s, 2C, C⁷).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 13.90 (s, 1P).

HR-MS (ESI⁺, CHCl₃, FIA: ACN/H₂O):

[M-CH ₂ O-Cl] ⁺ : C ₁₅ H ₁₈ OP ⁺	berechnet <i>m/z</i>	245.1090
	gefunden <i>m/z</i>	245.1089

IR (FT-ATR): $\tilde{\nu}$ = 3144, 3122, 3098, 3091, 3072, 2983, 2362, 2338, 1707, 1591, 1478, 1449, 1424, 1363, 1311, 1287, 1223, 1204, 1136, 1080, 1052, 895, 848, 764, 751, 743, 681 cm⁻¹.

6.3.1.4 *N*-Triphos^{oTol} **37b**

Bis(hydroxymethyl)di(*o*-tolyl)phosphoniumchlorid **36b** (671 mg, 2.16 mmol, 1.0 Äq.) wurde in MeOH (10 mL) gelöst und NEt₃ (600 µL, 4.32 mmol, 2.0 Äq.) dazugegeben. Die Lösung wurde für 1 h bei RT gerührt. Eine Lösung aus NH₄Cl (38.2 mg, 710 µmol, 0.33 Äq.) in NEt₃ (600 µL, 4.32 mmol, 2.0 Äq.) und MeOH (10 mL) wurde dazugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 28 h bei RT gerührt. Der entstandene Feststoff wurde filtriert und mit MeOH (3 × 10 mL) gewaschen. Das Produkt **37b** (353 mg, 510 µmol, 71 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.25 – 7.19 (m, 6H, H⁶), 7.15 – 7.05 (m, 12H, H^{3,4}), 6.80 – 6.72 (m, 6H, H⁵), 3.62 (d, ²J_{H-P} = 4.8 Hz, 6H, H⁸), 2.34 (s, 18H, H⁷).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 142.1 (d, ¹J_{C-P} = 24.8 Hz, 6C, C¹), 135.8 (d, ²J_{C-P} = 12.5 Hz, 6C, C²), 132.7 (s, 6C, C⁶), 129.8 (d, ³J_{C-P} = 4.8 Hz, 6C, C³), 128.4 (s, 6C, C⁴), 126.0 (s, 6C, C⁵), 57.7 – 57.4 (m, 3C, C⁸), 21.5 (d, ³J_{C-P} = 20.8 Hz, 6C, C⁷).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = -46.78 (s, 3P).

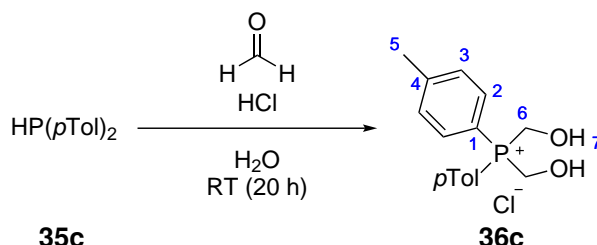
HR-MS (ESI⁺, CHCl₃, FIA: ACN/H₂O):

[M+H]⁺: C₄₅H₄₉NP₃⁺ berechnet *m/z* 696.3072
 gefunden *m/z* 696.3068

IR (FT-ATR): $\tilde{\nu}$ = 3051, 3001, 2965, 2942, 2916, 2789, 2766, 1589, 1470, 1450, 1429, 1378, 1295, 1278, 1200, 1161, 1131, 1079, 1061, 1027, 979, 873, 863, 759, 745, 724, 667 cm⁻¹.

EA (vario EL):

C₄₅H₄₈NP₃ berechnet [%] C 77.68, H 6.95, N 2.01
 gefunden [%] C 77.55, H 6.88, N 2.20

6.3.1.5 Bis(hydroxymethyl)di(*p*-tolyl)phosphoniumchlorid **36c**

Eine Mischung aus Di(*p*-tolyl)phosphin **35c** (2.18 g, 10.2 mmol, 1.0 Äq.), entgaster konzentrierter Salzsäure (37 wt %, 1.41 mL, 17.1 mmol, 1.7 Äq.) und entgaster wässriger Formaldehydlösung (37 wt %, 2.93 mL, 39.3 mmol, 3.9 Äq.) wurde für 20 h bei RT gerührt. Die flüchtigen Komponenten wurden *in vacuo* entfernt und der ölige Rückstand mit DCM (3 × 3.0 mL) co-evaporiert. Der entstandene Feststoff wurde in DCM (5.0 mL) gelöst und mit Et₂O (15 mL) ausgefällt. Der Überstand wurde mithilfe einer Filterkanüle entfernt. Der Waschvorgang wurde noch zwei Mal wiederholt und anschließend der Feststoff mit Et₂O (2 × 5.0 mL) gewaschen. Das Produkt **36c** (3.01 g, 9.69 mmol, 95 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.70 – 7.63 (m, 4H, H^{2/3}), 7.45 – 7.40 (m, 4H, H^{2/3}), 7.19 – 7.07 (m, 2H, H⁷), 4.98 (d, ²J_{H-P} = 5.7 Hz, 4H, H⁶), 2.47 (s, 6H, H⁵).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 146.6 (d, ⁴J_{C-P} = 3.0 Hz, 2C, C⁴), 133.2 (d, ^{2/3}J_{C-P} = 8.4 Hz, 4C, C^{2/3}), 131.1 (d, ^{2/3}J_{C-P} = 11.7 Hz, 4C, C^{2/3}), 112.7 (d, ¹J_{C-P} = 76.1 Hz, 2C, C¹), 54.8 (d, ¹J_{C-P} = 56.9 Hz, 2C, C⁶), 22.0 (s, 2C, C⁵).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 13.11 (s, 1P).

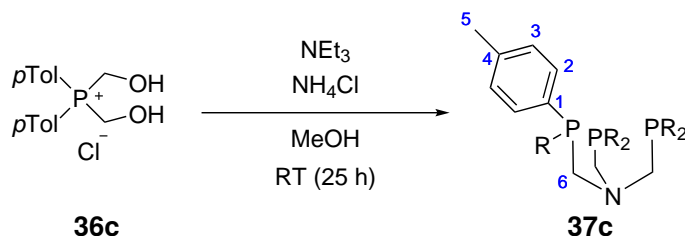
HR-MS (ESI⁺, CHCl₃, FIA: ACN/H₂O):

[M-CH ₂ O-Cl] ⁺ : C ₁₅ H ₁₈ OP ⁺	berechnet <i>m/z</i>	245.1090
	gefunden <i>m/z</i>	245.1089

IR (FT-ATR): $\tilde{\nu}$ = 3160, 3020, 2926, 2903, 2884, 2824, 2600, 1598, 1502, 1403, 1386, 1324, 1317, 1296, 1194, 1118, 1113, 1092, 1043, 1022, 935, 887, 838, 803, 770, 712 cm⁻¹.

EA (vario MICRO):

C ₁₆ H ₂₀ ClO ₂ P	berechnet [%]	C 61.84, H 6.49
	gefunden [%]	C 61.31, H 6.57

6.3.1.6 *N*-Triphos^{pTol} **37c**

Bis(hydroxymethyl)di(*p*-tolyl)phosphoniumchlorid **36c** (1.00 mg, 3.23 mmol, 1.0 Äq.) wurde in MeOH (15 mL) gelöst und NEt₃ (890 µL, 6.46 mmol, 2.0 Äq.) dazugegeben. Die Lösung wurde für 1 h bei RT gerührt. Eine Lösung aus NH₄Cl (57.0 mg, 1.07 mmol, 0.33 Äq.) in NEt₃ (890 µL, 6.46 mmol, 2.0 Äq.) und MeOH (10 mL) wurde dazugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 25 h bei RT gerührt. Der entstandene Feststoff wurde filtriert und mit MeOH (3 × 10 mL) gewaschen. Das Produkt **37c** (630 mg, 910 µmol, 85 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.25 – 7.20 (m, 12H, H²), 7.05 – 7.00 (m, 12H, H³), 3.71 (d, ²J_{H-P} = 3.1 Hz, 6H, H⁶), 2.31 (s, 18H, H⁵).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 138.3 (s, 6C, C⁴), 134.7 (d, ¹J_{C-P} = 11.4 Hz, 6C, C¹), 133.3 (d, ²J_{C-P} = 18.5 Hz, 12C, C²), 129.2 (d, ³J_{C-P} = 7.0 Hz, 12C, C³), 60.3 – 60.1 (m, 3C, C⁶), 21.4 (s, 6C, C⁵).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = -30.91 (s, 3P).

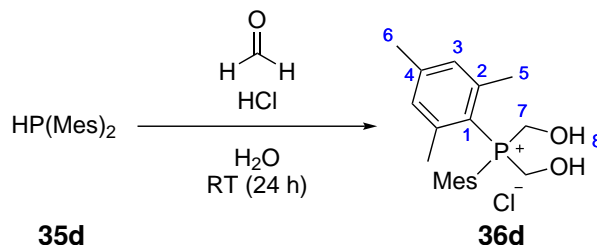
HR-MS (ESI⁺, CHCl₃, FIA: ACN/H₂O):

[M+O-PTol ₂] ⁺ : C ₃₁ H ₃₄ NOP ₂ ⁺	berechnet <i>m/z</i> 498.2110
	gefunden <i>m/z</i> 498.2111

IR (FT-ATR): $\tilde{\nu}$ = 3068, 3031, 3011, 2971, 2941, 2915, 2858, 2800, 2729, 2358, 1899, 1801, 1597, 1496, 1440, 1402, 1376, 1309, 1239, 1185, 1092, 1065, 1020, 867, 842, 799, 748, 709 cm⁻¹.

EA (vario MICRO):

C ₄₅ H ₄₈ NP ₃	berechnet [%]	C 77.68, H 6.95, N 2.01
	gefunden [%]	C 77.66, H 7.03, N 1.94

6.3.1.7 Bis(hydroxymethyl)dimesitylphosphoniumchlorid **36d**

Eine Mischung aus Dimesitylphosphin **35d** (500 mg, 1.85 mmol, 1.0 Äq.), entgaster konzentrierter Salzsäure (37 wt %, 0.26 mL, 3.14 mmol, 1.7 Äq.) und entgaster wässriger Formaldehydlösung (37 wt %, 0.54 mL, 3.14 mmol, 3.9 Äq.) wurde für 24 h bei RT gerührt. Die flüchtigen Komponenten wurden *in vacuo* entfernt. Der entstandene Feststoff wurde in EtOAc (15 mL) gelöst und mit entgastem H₂O (10 mL) gewaschen. Die flüchtigen Komponenten der organischen Phase wurden *in vacuo* entfernt. Das Produkt **36d** (414 mg, 1.13 mmol, 61 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 6.96 (d, ⁴J_{H-P} = 3.8 Hz, 4H, H³), 5.22 (d, ²J_{H-P} = 3.7 Hz, 4H, H⁷), 2.31 (s, 6H, H⁶), 2.24 (s, 12H, H⁵).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 144.5 (d, ⁴J_{C-P} = 3.2 Hz, 2C, C⁴), 142.4 (d, ²J_{C-P} = 8.7 Hz, 4C, C²), 131.9 (d, ³J_{C-P} = 10.9 Hz, 4C, C³), 118.0 (d, ¹J_{C-P} = 64.7 Hz, 2C, C¹), 59.8 (d, ¹J_{C-P} = 54.9 Hz, 2C, C⁷), 23.5 (d, ³J_{C-P} = 3.3 Hz, 4C, C⁵), 21.2 (d, ⁵J_{C-P} = 1.5 Hz, 2C, C⁶).

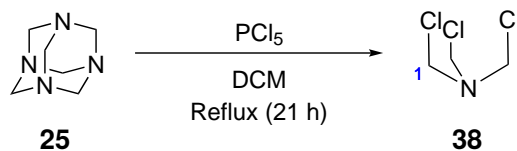
³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 21.19 (s, 1P).

HR-MS (ESI⁺, CHCl₃, FIA: ACN/H₂O):

[M-CH ₂ O-Cl] ⁺ : C ₁₉ H ₂₆ OP ⁺	berechnet <i>m/z</i>	301.1716
	gefunden <i>m/z</i>	301.1717

IR (FT-ATR): $\tilde{\nu}$ = 3172, 3027, 2994, 2972, 2933, 2874, 2852, 2844, 1605, 1556, 1473, 1455, 1420, 1407, 1373, 1292, 1249, 1066, 1047, 1039, 1028, 963, 912, 860, 843, 754, 707, 676 cm⁻¹.

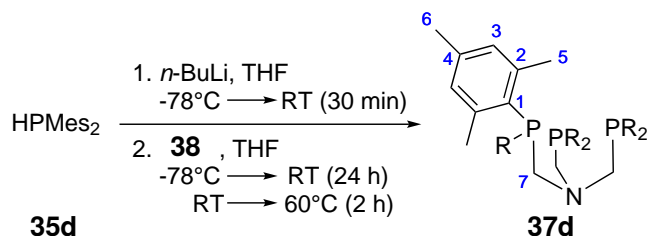
6.3.1.8 Tris(chloromethyl)amin 38



Verbindung **38** ist literaturbekannt und wurde nach einer Vorschrift aus der Literatur synthetisiert.^[87,88]

Eine Mischung aus Urotropin **25** (3.50 g, 25.0 mmol, 1.0 Äq.) und Phosphorpentachlorid (20.8 g, 100 mmol, 4.0 Äq.) in DCM (50 mL) wurde für 21 h refluxiert. Die flüchtigen Komponenten wurden *in vacuo* entfernt. Der entstandene Feststoff wurde sublimiert (70 °C, 10⁻³ mbar) und an einem Kühlfinger abgeschieden. Das Produkt **38** (3.13 g, 19.2 mmol, 39 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.14 (s, 6H, H¹).

6.3.1.9 *N*-Triphos^{Mes} 37d

Dimesitylphosphin **35d** (500 mg, 1.85 mmol, 1.0 Äq.) wurde in THF (20 mL) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Eine Lösung aus *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan, 740 µL, 18.5 mmol, 1.0 Äq.) wurde langsam dazugetropft. Die Mischung wurde auf RT erwärmt und für 30 min bei RT gerührt. Nach Kühlen auf -78 °C wurde eine Lösung aus Tris(chloromethyl)amin **38** (100 mg, 615 µmol, 0.33 Äq.) in THF (10 mL) langsam dazugetropft. Die Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von 24 h auf RT erwärmt und anschließend für 2 h auf 60 °C erhitzt. Die flüchtigen Komponenten wurden *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde mit *n*-Pentan (2 × 5.0 mL) extrahiert und die flüchtigen Komponenten des Extrakts wurden *in vacuo* entfernt. Der entstandene Feststoff wurde mit MeOH (3 × 5.0 mL) und siedendem EtOH (35 mL) gewaschen. Das Produkt **37d** (204 mg, 240 µmol, 38 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 6.66 (d, ⁴J_{H-P} = 2.3 Hz, 12H, H³), 3.89 (s, 6H, H⁷), 2.20 (s, 36H, H⁵), 2.16 (s, 18H, H⁶).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 141.8 (d, ²J_{C-P} = 13.6 Hz, 12C, C²), 137.2 (s, 6C, C⁴), 134.0 (d, ¹J_{C-P} = 19.6 Hz, 6C, C¹), 129.6 (d, ³J_{C-P} = 1.9 Hz, 12C, C³), 57.6 – 57.4 (m, 3C, C⁷), 23.3 (d, ³J_{C-P} = 13.0 Hz, 12C, C⁵), 20.9 (s, 6C, C⁶).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = -34.67 (s, 3P).

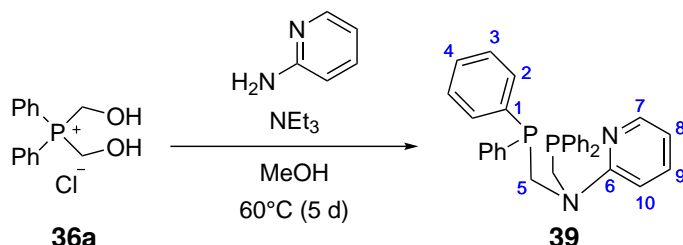
HR-MS (ESI⁺, CHCl₃, FIA: ACN/H₂O):

[M-PMes₂]⁺: C₃₉H₅₀NP₂⁺ berechnet *m/z* 594.3413
 gefunden *m/z* 594.3409

IR (FT-ATR): $\tilde{\nu}$ = 3017, 2955, 2914, 2848, 2806, 2777, 2746, 2730, 2360, 2339, 2331, 1602, 1552, 1452, 1406, 1373, 1288, 1261, 1241, 1094, 1046, 1025, 1015, 957, 929, 891, 850, 846, 802, 740, 715, 683 cm⁻¹.

EA (vario MICRO):

C₅₇H₇₂NP₃ berechnet [%] C 79.23, H 8.40, N 1.62
 gefunden [%] C 78.25, H 8.59, N 1.56

6.3.1.10 Py-*N*-Diphos^{Ph} 39

Verbindung **39** ist literaturbekannt^[134] und wurde nach einer Vorschrift aus der Literatur synthetisiert.^[84]

Bis(hydroxymethyl)diphenylphosphoniumchlorid **36a** (1.13 g, 4.00 mmol, 1.0 Äq.) wurde in MeOH (4.0 mL) gelöst und NEt₃ (550 µL, 4.00 mmol, 1.0 Äq.) dazugegeben. Die Lösung wurde für 1 h bei RT gerührt. Eine Lösung aus 2-Aminopyridin (188 mg, 2.00 mmol, 0.50 Äq.) in NEt₃ (550 µL, 4.00 mmol, 1.0 Äq.) und MeOH (4.0 mL) wurde dazugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 5 d auf 60 °C erhitzt. Der entstandene Feststoff wurde filtriert und mit MeOH (2 × 4.0 mL) gewaschen. Das Produkt **39** (495 mg, 1.01 mmol, 50 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 8.14 – 8.09 (m, 1H, H⁷), 7.41 – 7.35 (m, 9H, H^{3,9}), 7.35 – 7.28 (m, 12H, H^{2,4}), 6.60 – 6.52 (m, 2H, H^{8,10}), 4.20 (d, ²J_{H-P} = 3.3 Hz, 4H, H⁵).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 157.6 (s, 1C, C⁶), 148.0 (s, 1C, C⁷), 138.2 – 137.9 (m, 4C, C¹), 137.2 (s, 1C, C⁹), 133.8 – 133.5 (m, 8C, C³), 129.2 (s, 4C, C⁴), 129.0 – 128.8 (m, 8C, C²), 112.5 (s, 1C, C⁸), 107.6 – 107.5 (m, 1C, C¹⁰), 51.2 (d, ²J_{C-P} = 7.7 Hz, 2C, C⁵).

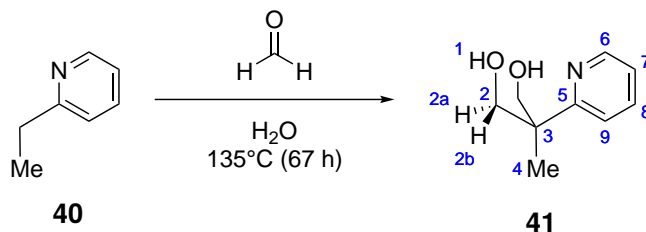
³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = -23.28 (s, 2P).

HR-MS (ESI⁺, CHCl₃, FIA: ACN/H₂O):

[M+H] ⁺ : C ₃₁ H ₂₉ N ₂ P ₂ ⁺ (30 %)	berechnet <i>m/z</i>	491.1800
	gefunden <i>m/z</i>	491.1799

EA (vario MICRO):

C ₃₁ H ₂₈ N ₂ P ₂	berechnet [%]	C 75.91, H 5.75, N 5.71
	gefunden [%]	C 74.90, H 5.87, N 5.78

6.3.1.11 2-Methyl-2-(pyridin-2-yl)propan-1,3-diol **41**

Verbindung **41** ist literaturbekannt und wurde nach einer Vorschrift aus der Literatur synthetisiert.^[89]

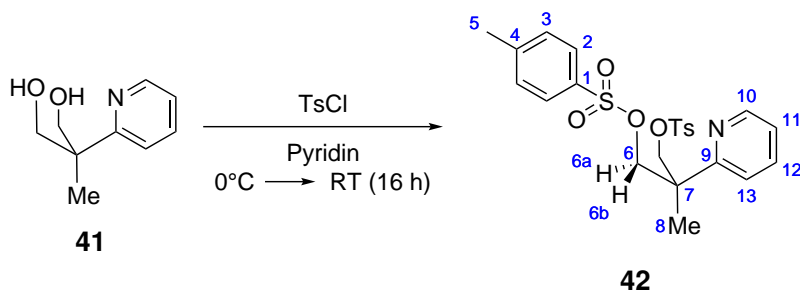
Eine Mischung aus 2-Ethylpyridin **40** (16.1 g, 17.2 mL, 150 mmol, 1.0 Äq.) und einer wässrigen Formaldehydlösung (37 wt %, 112 mL, 1.50 mol, 10 Äq.) wurde in einem Edelstahlautoklaven für 67 h auf 135 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde mit EtOAc (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Kochsalzlösung (3 × 50 mL) gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und die flüchtigen Komponenten *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde zuerst säulenchromatographisch (Silica Gel, EtOAc: *n*-Pentan: EtOH 10:10:1 / 10:5:1 / 10:3:1 / 10:0:1, *R_F* = 0,39 (EtOAc: *n*-Pentan: EtOH 10:3:1)) und anschließend mittels Vakuumdestillation (10⁻³ mbar; 85 °C Kopftemperatur) aufgereinigt. Das Produkt **41** (4.80 g, 28.7 mmol, 19 %) wurde als farbloses Öl isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.56 – 8.51 (m, 1H, H⁶), 7.81 – 7.74 (m, 1H, H⁸), 7.44 – 7.40 (m, 1H, H⁹), 7.28 – 7.23 (m, 1H, H⁷), 4.13 (bs, 2H, H¹), 4.03 (d, ²*J*_{H-H} = 11.1 Hz, 2H, H^{2a/2b}), 3.87 (d, ²*J*_{H-H} = 11.1 Hz, 2H, H^{2a/2b}), 1.21 (s, 3H, H⁴).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 165.0 (s, 1C, C⁵), 147.5 (s, 1C, C⁶), 138.1 (s, 1C, C⁸), 122.2 (s, 1C, C⁷), 122.1 (s, 1C, C⁹), 70.3 (s, 2C, C²), 46.0 (s, 1C, C³), 20.1 (s, 1C, C⁴).

HR-MS (ESI⁺, CHCl₃, FIA: ACN/H₂O):

[M+H] ⁺ : C ₉ H ₁₄ NO ₂ ⁺	berechnet <i>m/z</i>	168.1019
	gefunden <i>m/z</i>	168.1018

6.3.1.12 2-Methyl-2-(pyridin-2-yl)propan-1,3-diyl bis(4-methylbenzolsulfonat) **42**

Verbindung **42** ist literaturbekannt und wurde nach einer Vorschrift aus der Literatur synthetisiert.^[89]

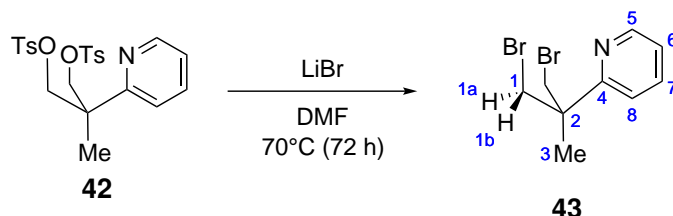
2-Methyl-2-(pyridin-2-yl)propan-1,3-diol **41** (2.95 g, 17.6 mmol, 1.0 Äq.) wurde in trockenem Pyridin (23 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und TsCl (9.04 g, 47.4 mmol, 2.5 Äq.) dazugegeben, wobei die Temperatur in einem Bereich von 5 – 10 °C gehalten wurde. Die Reaktionsmischung wurde für 16 h bei RT gerührt und anschließend in 0 °C kaltes H₂O gegeben. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit H₂O (3 × 5.0 mL) sowie Et₂O (2 × 5.0 mL) gewaschen. Das Produkt **42** (7.68 g, 16.1 mmol, 85 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.48 – 8.41 (m, 1H, H¹⁰), 7.83 – 7.74 (m, 1H, H¹²), 7.70 – 7.64 (m, 4H, H²), 7.38 – 7.26 (m, 6H, H^{3,11,13}), 4.35 (d, ²J_{H-H} = 9.9 Hz, 2H, H^{6a/6b}), 4.30 (d, ²J_{H-H} = 9.9 Hz, 2H, H^{6a/6b}), 2.45 (s, 6H, H⁵), 1.43 (s, 3H, H⁸).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 158.3 (s, 1C, C⁹), 147.6 (s, 1C, C¹⁰), 145.2 (s, 2C, C⁴), 139.0 (bs, 1C, C¹¹), 132.3 (s, 2C, C¹), 130.1 (s, 4C, C³), 128.1 (s, 4C, C²), 123.1 (s, 1C, C¹³), 122.3 (s, 1C, C¹²), 72.7 (s, 2C, C⁶), 45.2 (s, 1C, C⁷), 21.8 (s, 2C, C⁵), 19.7 (s, 1C, C⁸).

HR-MS (ESI⁺, CHCl₃, FIA: ACN/H₂O):

[M+H] ⁺ : C ₂₃ H ₂₇ NO ₆ S ₂ ⁺	berechnet <i>m/z</i>	476.1196
	gefunden <i>m/z</i>	476.1191

6.3.1.13 2-(1,3-Dibrom-2-methylpropan-2-yl)pyridin **43**

Verbindung **43** ist literaturbekannt und wurde nach einer Vorschrift aus der Literatur synthetisiert.

Eine Mischung aus 2-Methyl-2-(pyridin-2-yl)propan-1,3-diyl bis(4-methylbenzolsulfonat) **42** (5.11 g, 10.7 mmol, 1.0 Äq.) und LiBr (3.73 g, 43.0 mmol, 4.0 Äq.) in DMF (115 mL) wurde für 72 h bei 70 °C gerührt. Nach Zugabe von H₂O (350 mL) wurde die Mischung für weitere 10 min gerührt und anschließend mit Et₂O (5 × 200 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O (3 × 500 mL) gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und die flüchtigen Komponenten *in vacuo* entfernt. Das Produkt **43** (3.03 g, 10.3 mmol, 64 %) wurde als braunes Öl isoliert.

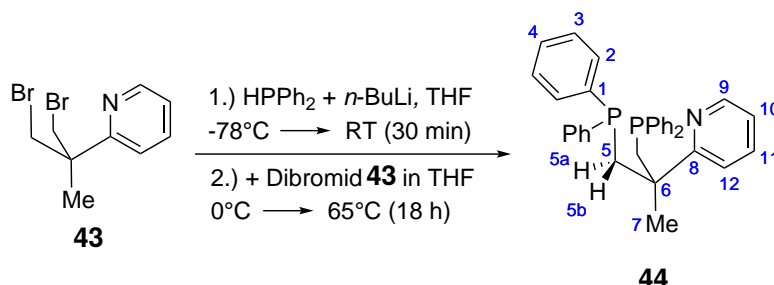
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.68 – 8.60 (m, 1H, H⁵), 7.86 – 7.73 (m, 1H, H⁷), 7.45 – 7.35 (m, 1H, H⁸), 7.35 – 7.25 (m, 1H, H⁶), 4.86 (d, ²J_{H-H} = 10.3 Hz, 2H, H^{1a/1b}), 4.04 (d, ²J_{H-H} = 10.3 Hz, 2H, H^{1a/1b}), 1.67 (s, 3H, H³).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 160.7 (s, 1C, C⁴), 148.4 (bs, 1C, C⁵), 137.9 (bs, 1C, C⁷), 122.8 (s, 1C, C⁶), 121.9 (s, 1C, C⁸), 46.1 (s, 1C, C²), 41.4 (s, 2C, C¹), 23.2 (s, 1C, C³).

HR-MS (ESI⁺, CHCl₃, FIA: ACN/H₂O):

[M+H]⁺ : C₉H₁₃Br₂N⁺ berechnet *m/z* 293.9311

gefunden *m/z* 293.9311

6.3.1.14 Py-Diphos^{Ph} **44**

Verbindung **44** ist literaturbekannt und wurde nach einer Vorschrift aus der Literatur synthetisiert.^[89]

Zu einer Lösung aus Diphenylphosphin **35a** (3.71 g, 3.47 mL, 19.9 mmol, 2.0 Äq.) in THF (20 mL) bei -78 °C wurde *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan, 7,98 mL, 19.9 mmol, 2.0 Äq.) langsam dazugetropft, wobei sich die farblose Lösung orange färbte. Die Mischung wurde für 30 min bei -78 °C gerührt und anschließend auf RT erwärmt. Nach Kühlen auf 0 °C wurde eine Lösung aus 2-(1,3-Dibrom-2-methylpropan-2-yl)pyridin **43** (2.92 g, 9.97 mmol, 1.0 Äq.) in THF (15 mL) dazugetropft und die Reaktionsmischung für 18 h bei 65 °C gerührt. Die flüchtigen Komponenten wurden *in vacuo* entfernt und der resultierende ölige Rückstand wurde zwischen Et₂O (70 mL) und H₂O (20 mL) partitioniert. Die organische Phase wurde mit Na₂SO₄ getrocknet und die flüchtigen Komponenten *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Silica Gel, DCM : *n*-Pentan 1 : 5 / 1 : 0, *R*_F = 0.18 (DCM : *n*-Pentan 1 : 5)) aufgereinigt. Das Produkt **44** (3.50 g, 6.95 mmol, 70 %) wurde als farbloses Öl isoliert.

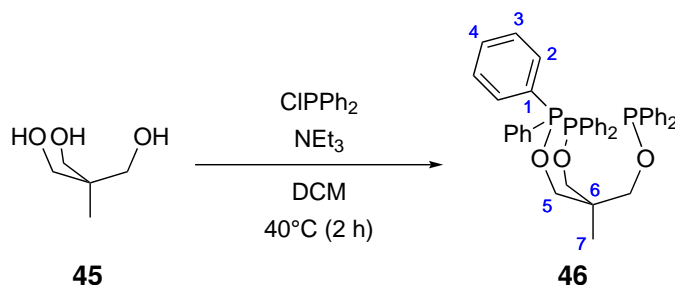
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.29 – 8.25 (m, 1H, H⁹), 7.28 – 7.17 (m, 5H, H^{3,11}), 7.10 – 6.91 (m, 17H, H^{2,3,4,12}), 6.92 – 6.86 (m, 1H, H¹⁰), 3.02 – 2.93 (m, 2H, H^{5a/5b}), 2.80 – 2.72 (m, 2H, H^{5a/5b}), 1.53 (s, 3H, H⁷).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 165.5 (s, 1C, C⁸), 148.8 (s, 1C, C⁹), 140.0 – 139.7 (m, 4C, C¹), 135.8 (s, 1C, C¹¹), 133.4 – 132.8 (m, 8C, C^{2,3,4}), 128.6 – 128.0 (m, 12C, C^{2,3,4}), 121.3 (s, 1C, C¹⁰), 120.9 (s, 1C, C¹²), 44.6 – 44.2 (m, 3C, C^{5,6}), 26.3 – 26.0 (m, 1C, C⁷).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = -23.31 (s, 2P).

HR-MS (ESI⁺, CHCl₃, FIA: ACN/H₂O):

[M+H] ⁺ : C ₃₃ H ₃₂ NP ₂ ⁺	berechnet <i>m/z</i>	504.2004
	gefunden <i>m/z</i>	504.2001

6.3.1.15 Triphos^{OPPh₂} 46

Verbindung **46** ist literaturbekannt und wurde nach einer Vorschrift aus der Literatur^[90] mit einem zusätzlichen Reinigungsschritt synthetisiert.

Zu einer Mischung aus Chlorodiphenylphosphin (1.19 g, 1.00 mL, 5.39 mmol, 3.0 Äq.) und NEt₃ (748 µL, 5.39 mmol, 3.0 Äq.) in DCM (8.0 mL) wurde 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)ethan **45** (216 mg, 1.80 mmol, 1.0 Äq.) dazugegeben. Die Suspension wurde für 2 h bei 40 °C gerührt. Der Feststoff wurde mithilfe einer Filterkanüle entfernt und die flüchtigen Komponenten des Überstands wurden *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Aluminiumoxid basisch, DCM, R_F = 0.96 (DCM)) aufgereinigt. Das Produkt **46** (415 mg, 617 µmol, 34 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 7.47 – 7.40 (m, 12H, H³), 7.33 – 7.28 (m, 18H, H^{2,4}), 3.79 (d, ³J_{H-P} = 6.5 Hz, 6H, H⁵), 1.04 (s, 3H, H⁷).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 142.7 (d, ¹J_{C-P} = 19.0 Hz, 6C, C¹), 130.4 (d, ³J_{C-P} = 21.9 Hz, 12C, C³), 129.6 (s, 6C, C⁴), 128.7 (d, ²J_{C-P} = 7.0 Hz, 12C, C²), 72.0 (d, ²J_{C-P} = 18.8 Hz, 3C, C⁵), 44.0 (d, ³J_{C-P} = 8.0 Hz, 1C, C⁶), 17.4 (s, 1C, C⁷).

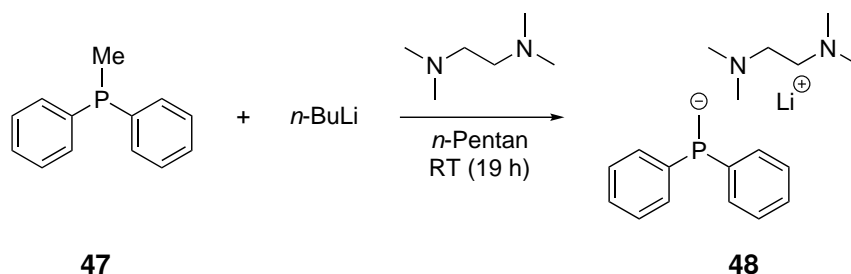
³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 113.36 (s, 3P).

HR-MS (ESI⁺, CHCl₃, FIA: ACN/H₂O):

[M-PPh ₂] ⁺ : C ₂₉ H ₂₉ O ₃ P ₂ ⁺	berechnet <i>m/z</i>	487.1586
	gefunden <i>m/z</i>	487.1588

EA (vario EL):

C ₄₁ H ₃₉ O ₃ P ₃	berechnet [%]	C 73.21, H 5.84
	gefunden [%]	C 70.56, H 5.73

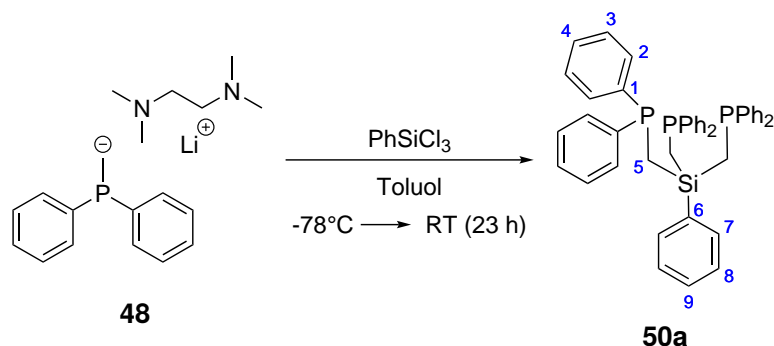
**6.3.1.16 Allgemeine Vorschrift für das
(Diphenylphosphanyl)methylithium-TMEDA-Salz 48**

Verbindung **48** ist literaturbekannt und wurde nach einer Vorschrift aus der Literatur synthetisiert.^[92]

TMEDA (1.0 Äq.) und Methylidiphenylphosphan **47** (1.0 Äq.) wurden zu einer Lösung aus *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan, 1.0 Äq.) in *n*-Pentan (1.5 mL/mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 19 h bei RT gerührt. Der entstandene gelbe Feststoff wurde mithilfe einer Filterkanüle vom Lösungsmittel abgetrennt und anschließend mit *n*-Pentan (3×1.0 mL/mmol) gewaschen. Das so erhaltene TMEDA-Salz **48** wurde ohne analytische Charakterisierung in den darauffolgenden Reaktionen verwendet.

6.3.1.17 ^{Ph}Si-Triphos^{Ph} 50a

TMEDA-Salz **48** wurde nach der allgemeinen Vorschrift 6.3.1.16 unter Verwendung von TMEDA (3.75 mL, 25.0 mmol), Methyldiphenylphosphan **47** (4.63 mL, 25.0 mmol) und *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan, 10.0 mL, 25.0 mmol) mit einer Ausbeute von 4.65 g (14.4 mmol, 58 %) hergestellt.



Verbindung **50a** ist literaturbekannt und wurde nach einer Vorschrift aus der Literatur synthetisiert.^[91]

Zu einer Suspension aus TMEDA-Salz **48** (4.65 g, 14.4 mmol, 3.5 Äq.) in Toluol (4.0 mL) bei -78°C wurde eine Lösung aus Trichlorphenylsilan **49a** (661 μL , 4.12 mmol, 1.0 Äq.) in Toluol (4.0 mL) langsam dazugetropt. Die Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von 23 h auf RT erwärmt. Die flüchtigen Komponenten wurden *in vacuo* entfernt und die erhaltene ölige Flüssigkeit erst mit siedendem MeOH ($1 \times 5.0\text{ mL}$) und dann mit *n*-Pentan ($3 \times 3.0\text{ mL}$) gewaschen. Das Produkt **50a** (2.06 g, 2.93 mmol, 71 %) wurde als beiges viskoses Öl isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 7.50 – 7.44 (m, 2H, H⁷), 7.32 – 7.23 (m, 30H, H^{2,3,4}), 7.22 – 7.15 (m, 3H, H^{8,9}), 1.41 – 1.37 (m, 6H, H⁵).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 141.5 – 141.1 (m, 6C, C¹), 136.0 – 135.8 (m, 1C, C⁶), 135.2 – 135.0 (m, 2C, C⁷), 133.2 – 132.7 (m, 12C, C²), 129.6 (s, 1C, C⁹), 128.8 (s, 6C, C⁴), 128.8 – 128.5 (m, 12C, C³), 127.7 (s, 2C, C⁸), 12.5 (dt, ¹J_{C-P} = 32.3 Hz, ³J_{C-P} = 4.7 Hz, 3C, C⁵).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = -24.39 (s, 3P).

HR-MS (ESI⁺, CHCl₃, FIA: ACN/H₂O):

[M+H]⁺: C₄₅H₄₂P₃Si⁺ berechnet *m/z* 703.2263
 gefunden *m/z* 703.2256

IR (FT-ATR): $\tilde{\nu}$ = 3744, 3688, 3628, 3137, 3067, 3048, 3027, 3012, 2997, 2980, 2906, 2697,

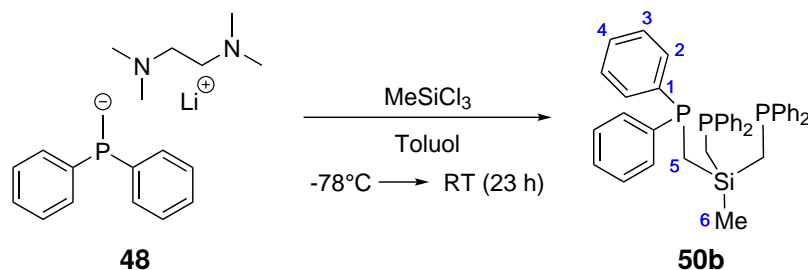
2673, 2609, 2581, 2565, 2341, 2316, 1954, 1883, 1807, 1761, 1652, 1584, 1569, 1479, 1431, 1360, 1328, 1303, 1272, 1181, 1110, 1085, 1066, 1025, 998, 966, 913, 879, 843, 766, 733, 690 cm⁻¹.

EA (vario MICRO):

C ₄₅ H ₄₁ P ₃ Si	berechnet [%]	C 76.61, H 5.90
	gefunden [%]	C 76.90, H 5.88

6.3.1.18 ^{Me}Si-Triphos^{Ph} 50b

TMEDA-Salz **48** wurde nach der allgemeinen Vorschrift 6.3.1.16 unter Verwendung von TMEDA (1.5 mL, 10.0 mmol), Methyldiphenylphosphan **47** (1.85 mL, 10.0 mmol) und *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan, 4.0 mL, 10.0 mmol) mit einer Ausbeute von 1.74 g (5.39 mmol, 54 %) hergestellt.



Verbindung **50b** ist literaturbekannt und wurde nach einer Vorschrift aus der Literatur synthetisiert.^[93]

Zu einer Suspension aus TMEDA-Salz **48** (1.74 g, 5.39 mmol, 3.5 Äq.) in Toluol (12 mL) bei -78°C wurde eine Lösung aus Trichlormethylsilan **49b** (181 μL , 1.54 mmol, 1,0 Äq.) in Toluol (3.0 mL) langsam dazugetropft. Die Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von 23 h auf RT erwärmt. Die flüchtigen Komponenten wurden *in vacuo* entfernt und die erhaltene ölige Flüssigkeit wurde mit Et₂O (3 \times 15 mL) extrahiert. Die flüchtigen Komponenten des Extrakts wurden *in vacuo* entfernt und der resultierende Feststoff wurde erst mit siedendem MeOH (5 \times 4.0 mL) und dann mit *n*-Pentan (3 \times 2.0 mL) gewaschen. Das Produkt **50b** (893 mg, 1.39 mmol, 90 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 7.36 – 7.25 (m, 30H, H^{2,3,4}), 1.18 (s, 6H, H⁵), -0.31 – -0.44 (m, 3H, H⁶).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 141.7 – 141.4 (m, 6C, C¹), 133.1 – 132.7 (m, 12C, C²), 128.8 (s, 6C, C⁴), 128.7 – 128.5 (m, 12C, C³), 13.8 (dt, ¹J_{C-P} = 30.8 Hz, ³J_{C-P} = 4.8 Hz, 3C, C⁵), 1.3 (q, ³J_{C-P} = 4.7 Hz, 1C, C⁶).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = -23.74 (s, 3P).

HR-MS (ESI⁺, CHCl₃, FIA: ACN/H₂O):

[M+H]⁺: C₄₀H₄₀P₃Si⁺ berechnet *m/z* 641.2099

gefunden *m/z* 641.2107

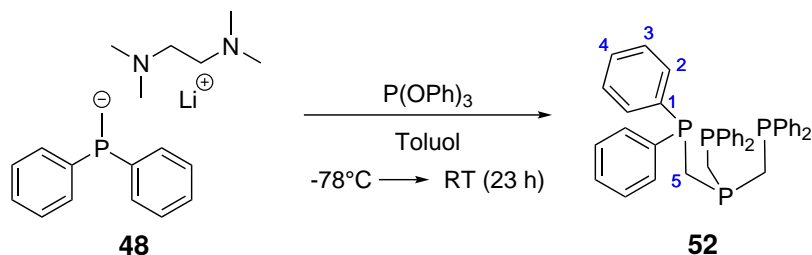
IR (FT-ATR): $\tilde{\nu}$ = 3050, 3010, 2997, 2982, 2962, 2944, 2906, 2865, 1954, 1889, 1889, 1819, 1767, 1715, 1581, 1569, 1478, 1430, 1361, 1330, 1306, 1252, 1186, 1108, 1085, 1065, 1026, 1000, 986, 967, 816, 804, 750, 735, 692 cm⁻¹.

EA (vario MICRO):

$C_{40}H_{39}P_3Si$	berechnet [%]	C 74.85, H 6.08
	gefunden [%]	C 74.98, H 6.14

6.3.1.19 *P*-Triphos^{Ph} 52

TMEDA-Salz 48 wurde nach der allgemeinen Vorschrift 6.3.1.16 unter Verwendung von TMEDA (2.25 mL, 15.0 mmol), Methylphenylphosphan 47 (2.79 mL, 15.0 mmol) und *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan, 6.0 mL, 15.0 mmol) mit einer Ausbeute von 2.87 g (8.90 mmol, 59 %) hergestellt.



Verbindung 52 ist literaturbekannt und wurde nach einer Vorschrift aus der Literatur synthetisiert.^[94]

Zu einer Suspension aus TMEDA-Salz 48 (2.87 g, 8.90 mmol, 3.5 Äq.) in Toluol (15 mL) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde eine Lösung aus Triphenylphosphit (669 μL , 2.54 mmol, 1.0 Äq.) in Toluol (5.0 mL) langsam dazugetropft. Die Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von 23 h auf RT erwärmt. Die flüchtigen Komponenten wurden *in vacuo* entfernt und die erhaltene ölige Flüssigkeit wurde in Et₂O (15 mL) gelöst und durch Silica Gel gefiltert. Die flüchtigen Komponenten wurden *in vacuo* entfernt und das resultierende Öl wurde erst mit siedendem MeOH ($3 \times 4.0\text{ mL}$) und dann mit *n*-Pentan ($3 \times 4.0\text{ mL}$) gewaschen. Das Produkt 52 (1.05 g, 1.67 mmol, 66 %) wurde als farbloses viskoses Öl isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 7.46 – 7.26 (m, 30H, H^{2,3,4}), 2.32 (d, ²J_{H-P} = 2.6 Hz, 6H, H⁵).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 139.8 – 139.4 (m, 6C, C¹), 133.4 – 133.0 (m, 12C, C²), 129.1 (s, 6C, C⁴), 128.9 – 128.6 (m, 12C, C³), 28.7 – 27.8 (m, 3C, C⁵).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 35.40 (q, ²J_{P-P} = 102.6 Hz, 1P), 24.73 (d, ²J_{P-P} = 102.4 Hz, 3P).

HR-MS (ESI⁺, CHCl₃, FIA: ACN/H₂O):

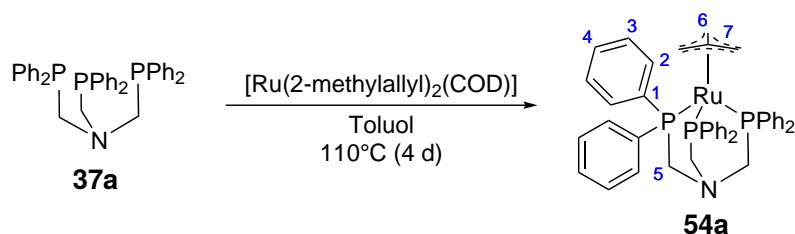
[M+H]⁺: C₃₉H₃₇P₄⁺ berechnet *m/z* 629.1840
 gefunden *m/z* 629.1833

IR (FT-ATR): $\tilde{\nu}$ = 3744, 3734, 3687, 3628, 3138, 3068, 3049, 3028, 3012, 2998, 2983, 2607, 2579, 2565, 2341, 1317, 1959, 1881, 1808, 1752, 1652, 1583, 1569, 1479, 1431, 1366, 1328, 1304, 1268, 1156, 1091, 1067, 1025, 998, 969, 910, 843, 787, 735, 690 cm⁻¹.

EA (vario MICRO):

$C_{39}H_{36}P_4$	berechnet [%]	C 73.75, H 5.73
	gefunden [%]	C 74.52, H 5.77

6.3.2 Synthese der Komplexe

6.3.2.1 [Ru(*N*-Triphos^{Ph})(tmm)] 54a

Verbindung **54a** ist literaturbekannt und wurde nach einer Vorschrift aus der Literatur synthetisiert.^[102] *N*-Triphos^{Ph} **37a** (1.64 g, 2.68 mmol, 1.0 Äq.) und [Ru(2-methylallyl)₂(COD)] **53** (857 mg, 2.68 mmol, 1.0 Äq.) wurden in Toluol (20 mL) gelöst und die Reaktionsmischung für 4 d bei 110 °C gerührt. Die flüchtigen Komponenten wurden *in vacuo* auf die Hälfte reduziert und der ausgefallene Niederschlag mittels Filterkanüle von der Stammlösung abgetrennt. Der Feststoff wurde erst mit Toluol (3 × 10 mL) gewaschen. Das Produkt **54a** (912 mg, 1.19 mmol, 44 %) wurde als gräulicher Feststoff isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.10 – 7.04 (m, 6H, H⁴), 6.99 – 6.88 (m, 24H, H^{2,3}), 3.86 (s, 6H, H⁵), 1.68 (s, 6H, H⁶).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 141.5 – 141.1 (m, 6C, C¹), 132.7 – 132.5 (m, 12C, C^{2/3}). 127.7 (s, 6C, C⁴). 127.6 – 127.5 (m, 12C, C^{2/3}). 105.5 (bs, 1C, C⁷). 54.2 – 53.8 (m, 3C, C⁵). 44.2 – 43.9 (m, 3C, C⁶).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 18.42 (s, 3P).

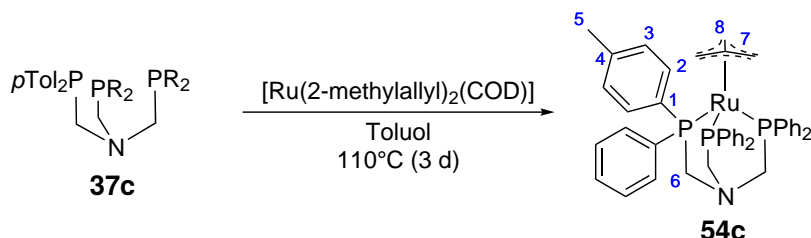
HR-MS (ESI⁺, CHCl₃, FIA: ACN/H₂O):

[M+H] ⁺ : C ₄₃ H ₄₃ NP ₃ Ru ⁺	berechnet <i>m/z</i>	768.1646
	gefunden <i>m/z</i>	768.1655

IR (FT-ATR): $\tilde{\nu}$ = 3070, 3050, 3032, 2986, 2881, 2804, 2789, 2779, 1972, 1872, 1804, 1585, 1572, 1480, 1432, 1411, 1385, 1317, 1299, 1271, 1180, 1091, 1083, 1070, 996, 934, 894, 861, 853, 842, 736, 695 cm⁻¹.

EA (vario EL):

C ₄₃ H ₄₂ NP ₃ Ru	berechnet [%]	C 67.35, H 5.52, N 1.83
	gefunden [%]	C 67.35, H 5.47, N 1.88

6.3.2.2 [Ru(*N*-Triphos^{pTol})(tmm)] 54c

N-Triphos^{pTol} **37c** (300 mg, 431 μmol , 1.0 Äq.) und [Ru(2-methylallyl)₂(COD)] **53** (138 mg, 431 μmol , 1.0 Äq.) wurden in Toluol (5.0 mL) gelöst und die Reaktionsmischung für 3 d bei 110 °C gerührt. Die flüchtigen Komponenten wurden *in vacuo* entfernt. Der entstandene Niederschlag wurde in Toluol (5.0 mL) gelöst und mit *n*-Pentan (15 mL) gefällt. Der Überstand wurde mithilfe einer Filterkanüle entfernt. Der Waschvorgang wurde noch zwei Mal wiederholt und der Feststoff anschließend mit *n*-Pentan (2 \times 1.5 mL) gewaschen. Das Produkt **54c** (75.6 mg, 88.8 μmol , 21 %) wurde als beiger Feststoff isoliert.

¹H-NMR (800 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 6.88 – 6.80 (m, 12H, H^{2/3}), 6.74 – 6.68 (m, 12H, H^{2/3}), 3.80 (s, 6H, H⁶), 2.24 (s, 18H, H⁵), 1.61 (s, 6H, H⁸).

¹³C{¹H}-NMR (201 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 138.6 – 138.1 (m, 6C, C¹), 137.2 (s, 6C, C⁴), 132.7 – 132.4 (m, 12C, C^{2/3}), 128.3 – 128.0 (m, 12C, C^{2/3}), 105.4 (bs, 1C, C⁷), 54.2 – 53.9 (m, 3C, C⁶), 43.6 – 43.4 (m, 3C, C⁸), 21.2 (s, 12C, C⁵).

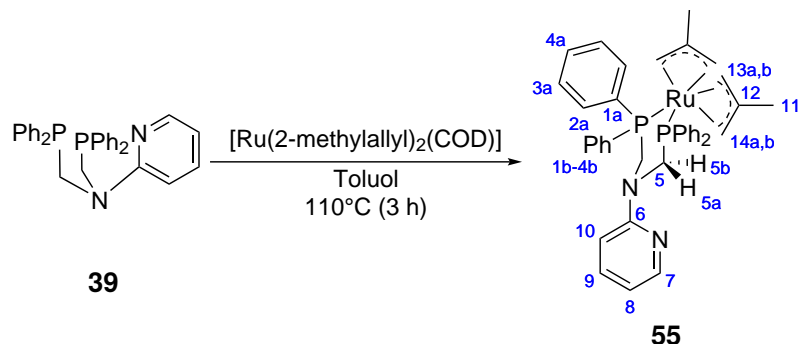
³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 16.94 (s, 3P).

HR-MS (ESI⁺, CHCl₃, FIA: ACN/H₂O):

[M+H] ⁺ : C ₄₉ H ₅₅ NP ₃ Ru ⁺	berechnet <i>m/z</i>	852.2585
	gefunden <i>m/z</i>	852.2570

EA (vario MICRO):

C ₄₉ H ₅₄ NP ₃ Ru	berechnet [%]	C 69.16, H 6.40, N 1.65
	gefunden [%]	C 66.56, H 6.09, N 1.58

6.3.2.3 [Ru(Py-*N*-Diphos^{Ph})(2-methylallyl)₂] 55

Py-*N*-Diphos^{Ph} **39** (389 mg, 793 μmol , 1.0 Äq.) und [Ru(2-methylallyl)₂(COD)] **53** (253 mg, 793 μmol , 1.0 Äq.) wurden in Toluol (10 mL) gelöst und die Reaktionsmischung für 3 h bei 110 °C gerührt. Die flüchtigen Komponenten wurden *in vacuo* entfernt. Der Feststoff wurde in DCM (200 μL) gelöst und mit *n*-Pentan (2.0 mL) gefällt. Der Überstand wurde mithilfe einer Filterkanüle entfernt und der Feststoff mit *n*-Pentan (2 \times 2.0 mL) und siedendem EtOH (20 mL) gewaschen. Das Produkt **55** (192 mg, 297 μmol , 33 %) wurde als hellgelber Feststoff isoliert.³²

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.17 – 8.12 (m, 1H, H⁷), 7.79 – 7.72 (m, 4H, H^{3a/3b}), 7.40 – 7.32 (m, 7H, H^{2a/2b,4a/4b,9}), 7.16 – 7.06 (m, 6H, H^{2a/2b,4a/4b}), 6.92 – 6.84 (m, 4H, H^{3a/3b}), 6.62 – 6.56 (m, 1H, H⁸), 6.32 – 6.26 (m, 1H, H¹⁰), 5.70 – 5.53 (m, 2H, H^{5a/5b}), 4.02 – 3.92 (m, 2H, H^{5a/5b}), 2.23 – 2.19 (m, 2H, H^{13a/13b/14a/14b}), 2.09 (s, 6H, H¹¹), 1.38 – 1.33 (m, 2H, H^{13a/13b/14a/14b}), 0.94 – 0.87 (m, 2H, H^{13a/13b/14a/14b}), 0.66 – 0.59 (m, 2H, H^{13a/13b/14a/14b}).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 159.9 – 159.7 (m, 1C, C⁶), 147.6 (s, 1C, C⁷), 137.5 (s, 1C, C⁹), 137.3 – 136.7 (m, 4C, C^{1a,1b}), 135.3 – 135.1 (m, 4C, C^{3a/3b}), 132.2 – 132.1 (m, 4C, C^{2a/2b}), 129.6 (s, 2C, C^{4a/4b}), 128.1 (s, 2C, C^{4a/4b}), 127.9 – 127.7 (m, 8C, C^{2a/2b,3a/3b}), 113.4 (s, 1C, C⁸), 107.5 (s, 1C, C¹⁰), 96.3 (s, 2C, C¹²), 51.2 – 50.7 (m, (s, 2C, C⁵), 45.2 – 44.8 (m, 2C, C^{13/14}), 41.6 – 41.4 (m, 2C, C^{13/14}), 26.0 (s, 2C, C¹¹).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 39.25 (s, 2P).

³²Da nur die beiden Phosphingruppen des Liganden an das Rutheniumzentrum koordinieren, wird erwartet, dass der Komplex **55** eine verzerrt oktaedrische Geometrie aufweist, wodurch alle Protonen in den beiden 2-Methylallyl-Anionen diastereotop werden würden. Aufgrund der Tatsache, dass nur eine reduzierte Anzahl von Signalsätzen detektiert wurde, kann davon ausgegangen werden, dass die vorliegende Verbindung eine schnelle Isomerisierung durchläuft, bei der entweder der Ring des Metallazyklus invertiert oder beide 2-Methylallyl-Liganden sich umlagern, um das jeweilige Enantiomer zu bilden.

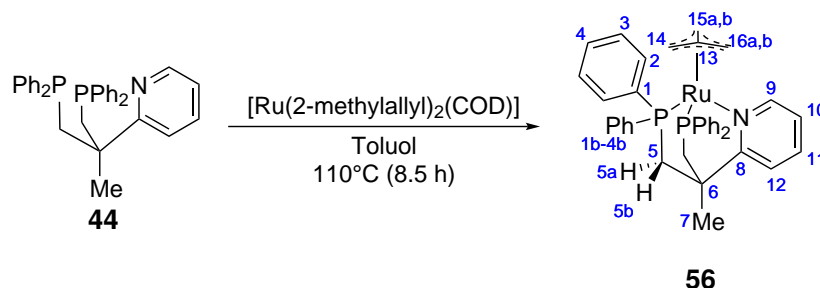
HR-MS (ESI⁺; Aceton):

[M-(2-methylallyl)] ⁺ : C ₃₅ H ₃₅ N ₂ P ₂ Ru ⁺	berechnet <i>m/z</i>	647.1313
	gefunden <i>m/z</i>	647.1317
[M+H] ⁺ : C ₃₉ H ₄₃ N ₂ P ₂ Ru ⁺	berechnet <i>m/z</i>	703.1939
	gefunden <i>m/z</i>	703.1934

IR (FT-ATR): $\tilde{\nu}$ = 3049, 3030, 2982, 2947, 2906, 2892, 2863, 2850, 2360, 2340, 2323, 1592, 1562, 1469, 1430, 1410, 1374, 1311, 1224, 1184, 1159, 1092, 1055, 1021, 981, 948, 886, 863, 849, 837, 782, 742, 735, 696 cm⁻¹.

EA (vario MICRO):

C ₃₉ H ₄₂ N ₂ P ₂ Ru	berechnet [%]	C 66.75, H 6.03, N 3.99
	gefunden [%]	C 66.12, H 5.90, N 3.92

6.3.2.4 [Ru(Py-Diphos^{Ph})(tmm)] 56

Py-Diphos^{Ph} **44** (1.05 g, 2.09 mmol, 1.0 Äq.) und [Ru(2-methylallyl)₂(COD)] **53** (668 mg, 2.09 mmol, 1.0 Äq.) wurden in Toluol (10 mL) gelöst und die Reaktionsmischung für 8.5 h bei 110 °C gerührt. Die flüchtigen Komponenten wurden *in vacuo* auf ein Fünftel reduziert, *n*-Pentan (10 mL) wurde zu der Lösung gegeben und der ausgefallene Niederschlag mittels Filterkanüle von der Stammlösung abgetrennt. Der Feststoff wurde erst mit einer Mischung aus Toluol und *n*-Pentan (2 × (2.0 + 10) mL), dann mit *n*-Pentan (5.0 mL) und schließlich mit Et₂O (3 × 5.0 mL) gewaschen. Das Produkt **56** (888 mg, 1.35 mmol, 64 %) wurde als orangefarbener Feststoff isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 8.96 – 8.89 (m, 1H, H⁹), 7.52 – 7.45 (m, 1H, H¹¹), 7.39 – 7.34 (m, 1H, H¹²), 7.28 – 7.17 (m, 6H, H^{3a/3b,4a/4b}), 7.10 – 6.91 (m, 14H, H^{2a,2b,3a/3b,4a/4b}), 6.75 – 6.70 (m, 1H, H¹⁰), 2.64 – 2.54 (m, 2H, H^{5a/5b}), 2.36 – 2.26 (m, 2H, H^{5a/5b}), 1.80 – 1.76 (m, 3H, H⁷), 1.46 – 1.40 (m, 2H, H^{15a/15b,16a/16b}), 1.24 – 1.16 (m, 2H, H^{15a/15b,16a/16b}), 0.26 – 0.22 (m, 2H, H¹⁴).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 168.4 (s, 1C, C⁸), 158.7 (s, 1C, C⁹), 146.6 – 146.1 (m, 2C, C^{1a/1b}), 141.9 – 141.3 (m, 2C, C^{1a/1b}), 136.2 (s, 1C, C¹¹), 135.1 – 134.9 (m, 4C, C^{3a/3b}), 133.3 – 133.0 (m, 4C, C^{3a/3b}), 130.0 (s, 2C, C^{4a/4b}), 129.3 – 129.2 (m, 4C, C^{2a/2b}), 129.1 – 128.9 (m, 6C, C^{2a/2b,4a/4b}), 123.4 (s, 1C, C¹²), 122.4 (s, 1C, C¹⁰), 109.9 (s, 1C, C¹³), 53.9 – 53.2 (m, 2C, C^{15,16}), 47.5 – 47.2 (m, 1C, C⁶), 40.9 – 40.5 (m, 2C, C⁵), 35.8 – 35.4 (m, 1C, C⁷), 25.5 (s, 1C, C¹⁴).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 44.20 (s, 2P).

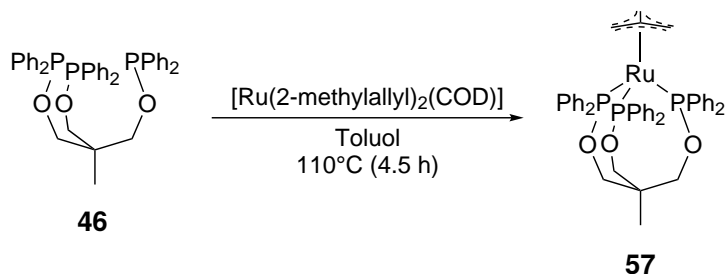
HR-MS (ESI⁺, CHCl₃, FIA: ACN/H₂O):

[M+H]⁺: C₃₇H₃₈NP₂Ru⁺ berechnet *m/z* 660.1517
 gefunden *m/z* 660.1515

IR (FT-ATR): $\tilde{\nu}$ = 3072, 3053, 3030, 2965, 2944, 2935, 2909, 2899, 2877, 1584, 1571, 1479, 1460, 1432, 1407, 1380, 1309, 1276, 1184, 1154, 1106, 1089, 1066, 1049, 1027, 1000, 903, 882, 840, 815, 805, 777, 742, 730, 719, 692 cm⁻¹.

EA (vario EL):

$C_{37}H_{37}NP_2Ru$	berechnet [%]	C 67.46, H 5.66, N 2.13
	gefunden [%]	C 67.24, H 5.47, N 2.13

6.3.2.5 [Ru(Triphos^{OPPh₂})(tmm)] 57

Triphos^{OPPh₂} **46** (168 mg, 250 μ mol, 1.0 Äq.) und [Ru(2-methylallyl)₂(COD)] **53** (79.3 mg, 250 μ mol, 1.0 Äq.) wurden in Toluol (4.5 mL) gelöst und die Reaktionsmischung für 4.5 h bei 110 °C gerührt. Die flüchtigen Komponenten wurden *in vacuo* entfernt. Der Feststoff wurde in Toluol (2.0 mL) gelöst und mit *n*-Pentan (8.0 mL) gefällt. Der Überstand wurde mithilfe einer Filterkanüle entfernt und der Feststoff mit *n*-Pentan (3 \times 8.0 mL) gewaschen. Das Produkt **57** (109 mg, 132 μ mol, 53%) wurde als orangefarbener Feststoff isoliert.³³

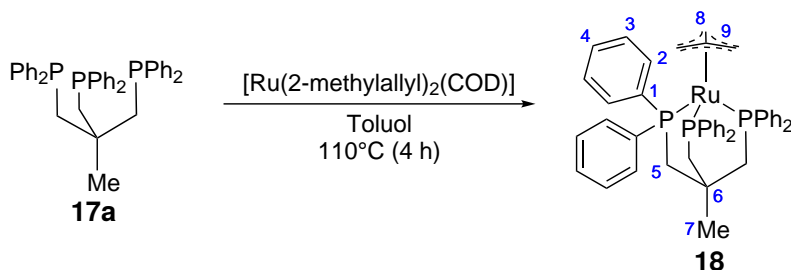
HR-MS (ESI⁺, CHCl₃, FIA: ACN/H₂O):

[M-tmm-H] ⁺ : C ₄₁ H ₃₈ O ₃ P ₃ Ru ⁺	berechnet <i>m/z</i>	773.1072
	gefunden <i>m/z</i>	773.1066

EA (vario EL):

C ₄₅ H ₄₅ O ₃ P ₃ Ru	berechnet [%]	C 65.29, H 5.48
	gefunden [%]	C 64.73, H 5.56

³³Der neuartige Komplex **57** weist zu breite Signale in den NMR-Spektren für die Analyse auf und wurde daher mittels HR-MS, IR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse charakterisiert.

6.3.2.6 [Ru(Triphos^{Ph})(tmm)] 18

Verbindung **18** ist literaturbekannt und wurde nach einer Vorschrift aus der Literatur synthetisiert.^[95,96]

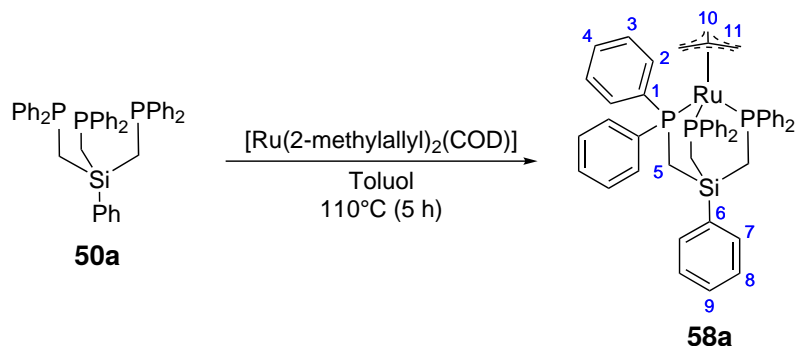
Triphos^{Ph} **17a** (5.00 g, 8.00 mmol, 1.0 Äq.) und [Ru(2-methylallyl)₂(COD)] **53** (2.56 g, 8.00 mmol, 1.0 Äq.) wurden in Toluol (100 mL) gelöst und die Reaktionsmischung für 4 h bei 110 °C gerührt. Die flüchtigen Komponenten wurden *in vacuo* auf ein Viertel reduziert und der ausgefallene Niederschlag mittels Filterkanüle von der Stammlösung abgetrennt. Der Feststoff wurde erst mit einer Mischung aus Toluol und *n*-Pentan (2 × (20 + 50) mL) und dann mit *n*-Pentan (50 mL) gewaschen. Das Produkt **18** (3.87 g, 4.96 mmol, 62 %) wurde als beiger Feststoff isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.03 – 6.92 (m, 18H, H^{2,4}), 6.88 – 6.82 (m, 12H, H³), 2.18 – 2.10 (m, 6H, H⁵), 1.57 (s, 6H, H⁸), 1.34 – 1.29 (m, 3H, H⁷).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 34.80 (s, 3P).

HR-MS (ESI⁺, CHCl₃, FIA: ACN/H₂O):

[M+H] ⁺ : C ₄₅ H ₄₆ P ₃ Ru ⁺ (45 %)	berechnet <i>m/z</i>	781.1850
	gefunden <i>m/z</i>	781.1868

6.3.2.7 [Ru(^{Ph}Si-Triphos^{Ph})(tmm)] 58a

^{Ph}Si-Triphos^{Ph} **50a** (904 mg, 1.29 mmol, 1.0 Äq.) und [Ru(2-methylallyl)₂(COD)] **53** (411 mg, 1.29 mmol, 1.0 Äq.) wurden in Toluol (25 mL) gelöst und die Reaktionsmischung für 5 h bei 110 °C gerührt. Die flüchtigen Komponenten wurden *in vacuo* auf die Hälfte reduziert und der ausgefallene Niederschlag mittels Filterkanüle von der Stammlösung abgetrennt. Der Feststoff wurde erst mit einer Mischung aus Toluol und *n*-Pentan (3 × (5.0 + 5.0) mL), dann mit MeOH (3 × 5.0 mL) und schließlich *n*-Pentan (3 × 5.0 mL) gewaschen. Das Produkt **58a** (658 mg, 767 µmol, 60 %) wurde als hellgelber Feststoff isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.56 – 7.52 (m, 2H, H⁷), 7.45 – 7.40 (m, 3H, H^{8,9}), 7.20 – 7.11 (m, 18H, H^{2,4}), 7.09 – 7.02 (m, 12H, H³), 1.89 (d, ²J_{H-P} = 7.4 Hz, 6H, H⁵), 1.49 (s, 6H, H¹⁰).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 143.0 – 142.4 (m, 6C, C¹), 138.0 – 137.6 (m, 1C, C⁶), 133.9 (s, 2C, C⁷), 132.3 – 132.0 (m, 12C, C²), 130.0 (s, 1C, C⁹), 128.4 (s, 2C, C⁸), 127.9 (s, 6C, C⁴), 127.8 – 127.6 (m, 12C, C³), 106.3 – 106.1 (m, 1C, C¹¹), 45.2 – 44.6 (m, 3C, C¹⁰), 11.2 – 11.0 (m, 3C, C⁵).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 30.95 (s, 3P).

HR-MS (ESI⁺, CHCl₃, FIA: ACN/H₂O):

[M+H]⁺: C₄₉H₄₈P₃RuSi⁺ berechnet *m/z* 859.1776

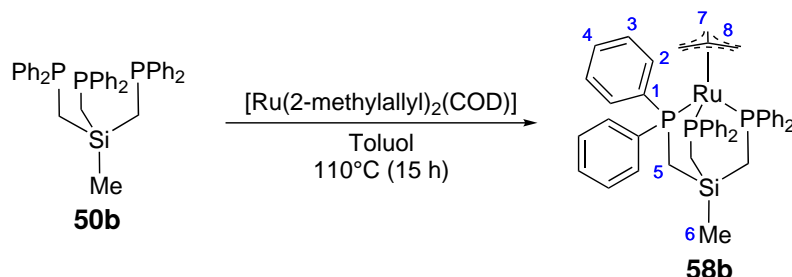
gefunden *m/z* 859.1770

IR (FT-ATR): $\tilde{\nu}$ = 3071, 3049, 3018, 2990, 2942, 2894, 1585, 1571, 1480, 1431, 1373, 1306, 1272, 1185, 1111, 1080, 1058, 1019, 997, 891, 853, 771, 761, 746, 736, 693 cm⁻¹.

EA (vario MICRO):

C₄₉H₄₇P₃RuSi berechnet [%] C 68.59, H 5.52

gefunden [%] C 67.04, H 5.79

6.3.2.8 [Ru(^{Me}Si-Triphos^{Ph})(tmm)] 58b

^{Me}Si-Triphos^{Ph} **50b** (560 mg, 874 μ mol, 1.0 Äq.) und [Ru(2-methylallyl)₂(COD)] **53** (279 mg, 874 μ mol, 1.0 Äq.) wurden in Toluol (10 mL) gelöst und die Reaktionsmischung für 15 h bei 110 °C gerührt. Die flüchtigen Komponenten wurden *in vacuo* auf die Hälfte reduziert. Der durch Zugabe von *n*-Pentan (5.0 mL) ausgefallene Niederschlag wurde mittels Filterkanüle von der Stammlösung abgetrennt. Der Feststoff wurde erst mit Toluol (3 \times 5.0 mL) und dann mit *n*-Pentan (3 \times 5.0 mL) gewaschen. Das Produkt **58b** (390 mg, 490 μ mol, 56 %) wurde als weißgrauer Feststoff isoliert.

¹H-NMR (800 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 7.18 – 7.14 (m, 6H, H⁴), 7.14 – 7.08 (m, 12H, H²), 7.08 – 7.04 (m, 12H, H³), 1.61 (d, ²J_{H-P} = 7.7 Hz, 6H, H⁵), 1.39 (s, 6H, H⁷), 0.34 (s, 3H, H⁶).

¹³C{¹H}-NMR (201 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 143.4 – 143.0 (m, 6C, C¹), 132.5 – 132.2 (m, 12C, C²), 128.1 (s, 6C, C⁴), 127.9 – 127.7 (m, 12C, CSP3), 106.4 (s, 1C, C⁸), 44.8 – 44.5 (m, 3C, C⁷), 12.1 – 11.9 (m, 3C, C⁵), 0.7 – 0.5 (m, 1C, C⁶).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 31.61 (s, 3P).

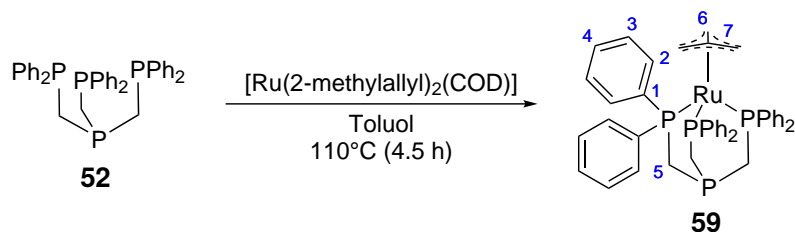
HR-MS (ESI⁺, CHCl₃, FIA: ACN/H₂O):

[M+H] ⁺ : C ₄₄ H ₄₆ P ₃ RuSi ⁺	berechnet <i>m/z</i>	797.1620
	gefunden <i>m/z</i>	797.1613

IR (FT-ATR): $\tilde{\nu}$ = 3050, 3040, 2979, 2937, 2903, 2893, 2354, 1584, 1570, 1480, 1431, 1375, 1360, 1306, 1250, 1188, 1079, 1073, 1025, 995, 880, 811, 767, 738, 695 cm⁻¹.

EA (vario MICRO):

C ₄₄ H ₄₅ P ₃ RuSi	berechnet [%]	C 66.40, H 5.70
	gefunden [%]	C 66.48, H 5.79

6.3.2.9 [Ru(*P*-Triphos^{Ph})(tmm)] **59**

P-Triphos^{Ph} **52** (354 mg, 563 μmol , 1.0 Äq.) und [Ru(2-methylallyl)₂(COD)] **53** (180 mg, 563 μmol , 1.0 Äq.) wurden in Toluol (7.5 mL) gelöst und die Reaktionsmischung für 4.5 h bei 110 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde *n*-Pentan (5.0 mL) zugegeben und der ausgefallene Niederschlag mittels Filterkanüle von der Stammlösung abgetrennt. Der Feststoff wurde erst mit Mischung aus Toluol und *n*-Pentan (3 \times (5.0 + 5.0) mL) und dann mit Et₂O (3 \times 3.0 mL) gewaschen. Das Produkt **59** (70.4 mg, 89.8 μmol , 16 %) wurde als beiger Feststoff isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 7.15 – 6.97 (m, 30H, H^{2,3,4}), 2.44 – 2.37 (m, 6H, H⁵), 1.53 (s, 6H, H⁶).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 142.6 – 142.4 (m, 6C, C¹), 132.4 – 132.2 (m, 12C, C²), 128.3 (s, 6C, C⁴), 128.1 – 127.9 (m, 12C, C³), 106.7 (s, 1C, C⁷), 45.1 – 44.9 (m, 3C, C⁶), 14.8 – 14.5 (m, 3C, C⁵).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 27.50 (d, ²J_{P-P} = 17.4 Hz, 3P), -22.55 (q, ²J_{P-P} = 17.4 Hz, 1P).

HR-MS (ESI⁺, CHCl₃, FIA: ACN/H₂O):

[M+H] ⁺ : C ₄₃ H ₄₃ P ₄ Ru ⁺	berechnet <i>m/z</i>	785.1353
	gefunden <i>m/z</i>	785.1350

IR (FT-ATR): $\tilde{\nu}$ = 3072, 3050, 3016, 2988, 2890, 1585, 1571, 1480, 1432, 1371, 1308, 1261, 1186, 1155, 1133, 1081, 1070, 1025, 894, 852, 778, 746, 735, 694 cm⁻¹.

EA (vario MICRO):

C ₄₃ H ₄₂ P ₄ Ru	berechnet [%]	C 65.90, H 5.40
	gefunden [%]	C 64.15, H 5.47

6.4 Katalytische Untersuchungen

6.4.1 Durchführung der Katalysen

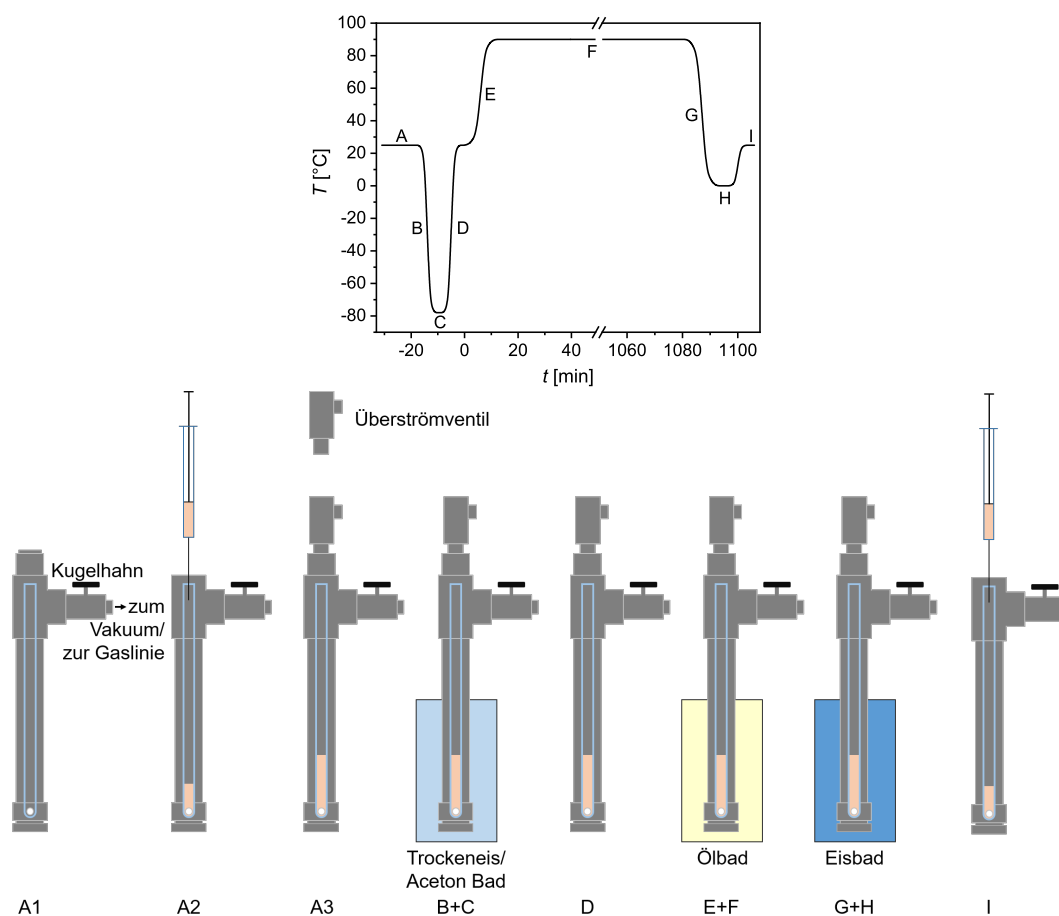
Alle katalytischen Untersuchungen wurden wie in Abbildung 6.1 dargestellt nach einem Protokoll der Arbeitsgruppe Prof. Trapp durchgeführt.^[103,120]

Die Katalysen wurden in Edelstahlautoklaven (10 mL oder 30 mL Gesamtvolumen) mit Glaseinsatz sowie Magnetrührstäbchen durchgeführt. Der Katalysator und das Additiv wurden in einem Schlenkrohr in dem angegebenen Lösungsmittel suspendiert und die Reaktionsmischung wurde für 1 h gerührt. Der Autoklav wurde drei Mal evakuiert und mit Stickstoffgas gespült. Die Reaktionsmischung wurde anschließend im Stickstoffgegenstrom in den Glaseinsatz überführt. Durch Installation eines proportionalen Überströmventils (10 mL Autoklaven) oder der ReactIR-Sonde (30 mL Autoklav) wurde der Autoklav verschlossen. Die Kohlenstoffdioxidgas-Line wurde mindestens sieben Mal mit CO₂ und die Wasserstoffgas-Line wurde mindestens sieben Mal mit H₂ gespült. Nach Befüllen des Autoklaven mit CO₂ wurde das CO₂ durch Kühlen des Autoklaven auf -78 °C resublimiert. Anschließend wurde der Autoklav mit H₂ befüllt. Der geschlossene Autoklav wurde über die Umgebungstemperatur passiv auf RT erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde für die angegebene Zeit bei der angegebenen Temperatur gerührt. Durch Kühlen des Autoklaven auf 0 °C wurde die Reaktion gestoppt und anschließend das überschüssige Gas abgelassen.^[103]

Die TON der Katalysen beziehungsweise die Konzentrationen von DMM und MF in den jeweiligen Katalyselösungen wurden mittels ¹H-NMR Spektroskopie bestimmt. Hierfür wurden 50 µL der Reaktionsmischung sowie 35 µL Mesitylen als interner Standard in 450 µL DCM-*d*₂ gelöst.^[103]

Für die Berechnung der TON von DMM und MF wurden die Gleichungen A.2 und A.4 sowie die Integrale der Protonensignale der Methylen-Gruppe beziehungsweise des Methylsters im ¹H-NMR Spektrum bei 4.58 – 4.57 und 3.77 – 3.73 ppm verwendet. Für die Bestimmung der Konzentrationen von DMM und MF in den Lösungen der Kalibriermessungen wurden Gleichungen A.6 und A.8 verwendet.

Um die Notwendigkeit des Katalysatorsystems für die Bildung von DMM und MF zu zeigen, wurden die Katalysen jeweils ohne Katalysator und/oder ohne Additiv durchgeführt. In diesen Experimenten wurden keine signifikanten TON der beiden Produktspezies beobachtet.^[103]



- A1: Der Autoklav mit Glaseinsatz und Magnetrührstäbchen wird verschlossen und bei 25°C drei Mal evakuiert und mit Stickstoff gespült.
- A2: Öffnen des Autoklaven und Überführen der Reaktionsmischung in den Glaseinsatz bei 25°C und unter Stickstoff-Gegenstrom.
- A3: Anbringen des Überströmventils bei 25°C und unter Stickstoff-Gegenstrom. Anschließendes Befüllen des Autoklaven mit CO_2 .
- B: Kühlen des Autoklaven auf -78°C in einem Trockeneis/Aceton Bad.
- C: Der Autoklav wird für 5 min bei -78°C gehalten, um das CO_2 zu resublimieren. Anschließend wird der Autoklav mit H_2 befüllt.
- D: Aufwärmen des Autoklaven für 10 min auf 25°C .
- E: Heizen des Autoklaven in einem vorgeheizten Ölbad auf die angegebene Temperatur (hier 90°C).
- F: Der Autoklav wird für die angegebene Zeit bei der angegebenen Temperatur gehalten (hier 18 h und 90°C). Die Temperatur des Ölbad ist im Bereich von $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ der angegebenen Temperatur konstant.
- G: Kühlen des Autoklaven in einem Eisbad auf 0°C .
- H: Der Autoklav wird für 15 min auf 0°C gehalten, um die Reaktion zu stoppen.
- I: Der Autoklav wird vorsichtig geöffnet, wobei überschüssiges Gas austritt. Für die Quantifizierung wird ein Aliquot der Reaktionslösung bei 25°C entnommen.

Abbildung 6.1: Oben: Exemplarischer zeitlicher Ablauf der katalytischen Untersuchungen mit allen relevanten Schritten sowie der Temperatur, bei welcher diese durchgeführt wurden. Mitte: Schematische Zeichnung des experimentell verwendeten Aufbaus. Unten: Tabellarische Erklärung der durchgeführten Schritte.

Anhang

Die vollständige Charakterisierung der synthetisierten Verbindungen, die Analytik der Katalyselösungen sowie alle dazugehörigen Spektren sind in den *Supporting Information* der Veröffentlichungen [103], [104] und [117] zu finden.

Spektroskopischer Anhang

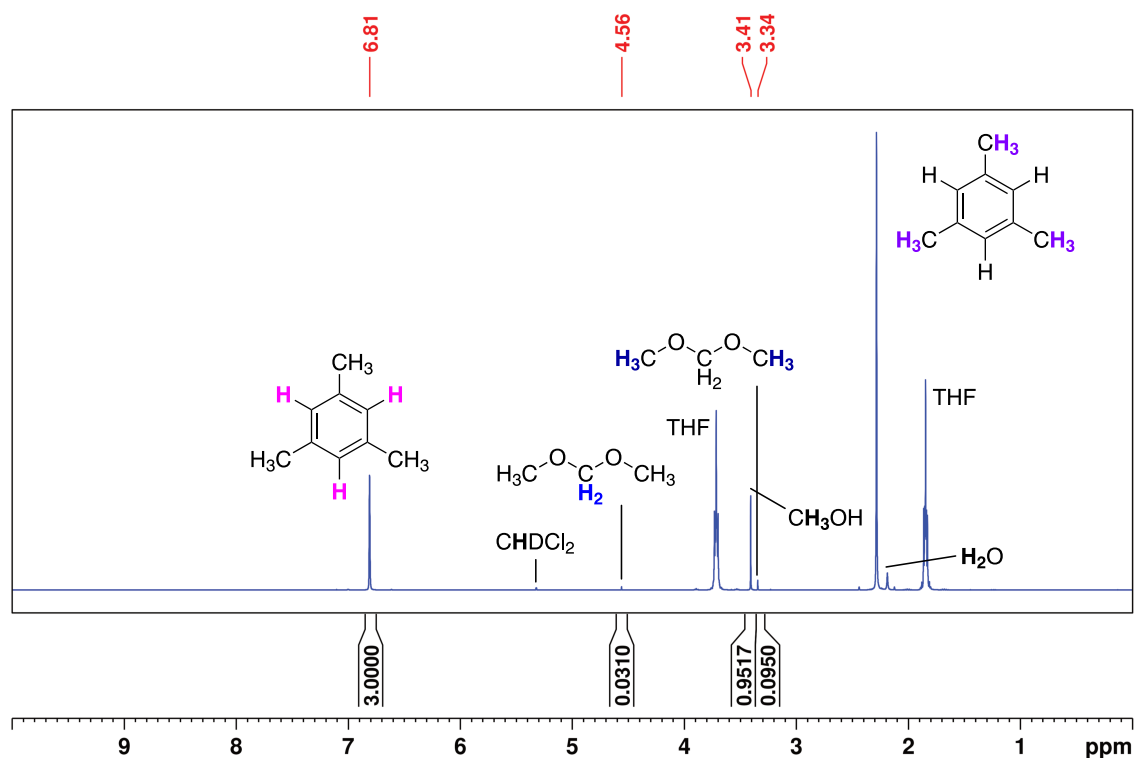


Abbildung A.1: ^1H -NMR-Spektrum der katalytischen Untersuchung in THF bei 75.3 °C mit DMM als Substrat.

Methoden

Berechnung der TON

Die Gleichungen A.2 und A.4 sowie die Integrale der Protonensignale der Methylen-Gruppe beziehungsweise des Methylesters in den ^1H -NMR-Spektren bei 4.58 – 4.57 und 3.77 – 3.73 ppm wurden verwendet, um die TON von DMM und MF zu berechnen.

$$\text{TON}_{\text{DMM}} = \frac{k \cdot \frac{\text{Int}_{\text{DMM}}}{x_{\text{Proton,DMM}}} \cdot \frac{x_{\text{Proton,Mes}}}{\text{Int}_{\text{Mes}}} \cdot \frac{\rho_{\text{Mes}} \cdot V_{\text{Mes}}}{M_{\text{Mes}}}}{n_{\text{Kat}}} \quad (\text{A.1})$$

$$\text{TON}_{\text{DMM}} = 1258.01 \mu\text{mol} \cdot \frac{\text{Int}_{\text{DMM}}}{n_{\text{Kat}}} \quad (\text{A.2})$$

$$\text{TON}_{\text{MF}} = \frac{k \cdot \frac{\text{Int}_{\text{MF}}}{x_{\text{Proton,MF}}} \cdot \frac{x_{\text{Proton,Mes}}}{\text{Int}_{\text{Mes}}} \cdot \frac{\rho_{\text{Mes}} \cdot V_{\text{Mes}}}{M_{\text{Mes}}}}{n_{\text{Kat}}} \quad (\text{A.3})$$

$$\text{TON}_{\text{MF}} = 838.67 \mu\text{mol} \cdot \frac{\text{Int}_{\text{MF}}}{n_{\text{Kat}}} \quad (\text{A.4})$$

mit:

TON_{DMM}	= Umsatzzahl (<i>turnover number</i>) für DMM
TON_{MF}	= Umsatzzahl (<i>turnover number</i>) für MF
k	= Verdünnungsfaktor (hier: 10)
Int_{DMM}	= Integral der Methylengruppe von DMM
Int_{MF}	= Integral der Methylgruppe von MF
$x_{\text{Proton,DMM}}$	= Anzahl der integrierten Protonen von DMM (hier: 2)
$x_{\text{Proton,MF}}$	= Anzahl der integrierten Protonen von MF (hier: 3)
Int_{Mes}	= Integral der aromatischen Protonen von Mesitylen (manuell auf 3 gesetzt)
$x_{\text{Proton,Mes}}$	= Anzahl der integrierten Protonen von Mesitylen (hier: 3)
ρ_{Mes}	= Dichte von Mesitylen bei 25 °C (0.864 g mL ⁻¹)
V_{Mes}	= Volumen von Mesitylen
M_{Mes}	= Molare Masse von Mesitylen (120.19 g mol ⁻¹)
n_{Kat}	= Stoffmenge des verwendeten Katalysators

Berechnung der Konzentrationen in Lösungen

Die Gleichungen A.6 und A.8 sowie die Integrale der Protonensignale der Methylen-Gruppe beziehungsweise des Methylesters in den ^1H -NMR-Spektren bei 4.58–4.57 und 3.77–3.73 ppm wurden verwendet, um die Konzentrationen von DMM und MF zu berechnen.

$$c_{\text{DMM}} = \frac{\frac{\text{Int}_{\text{DMM}}}{x_{\text{Proton,DMM}}} \cdot \frac{x_{\text{Proton,Mes}}}{\text{Int}_{\text{Mes}}} \cdot \frac{\rho_{\text{Mes}} \cdot V_{\text{Mes}}}{M_{\text{Mes}}}}{V_{\text{Probe}}} \quad (\text{A.5})$$

$$c_{\text{DMM}} = 2.516 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot \text{Int}_{\text{DMM}} \quad (\text{A.6})$$

$$c_{\text{MF}} = \frac{k \cdot \frac{\text{Int}_{\text{MF}}}{x_{\text{Proton,MF}}} \cdot \frac{x_{\text{Proton,Mes}}}{\text{Int}_{\text{Mes}}} \cdot \frac{\rho_{\text{Mes}} \cdot V_{\text{Mes}}}{M_{\text{Mes}}}}{V_{\text{Probe}}} \quad (\text{A.7})$$

$$c_{\text{MF}} = 1.677 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot \text{Int}_{\text{MF}} \quad (\text{A.8})$$

mit:

c_{DMM}	= Konzentration von DMM
c_{MF}	= Konzentration von MF
Int_{DMM}	= Integral der Methylengruppe von DMM
Int_{MF}	= Integral der Methylgruppe von MF
$x_{\text{Proton,DMM}}$	= Anzahl der integrierten Protonen von DMM (hier: 2)
$x_{\text{Proton,MF}}$	= Anzahl der integrierten Protonen von MF (hier: 3)
Int_{Mes}	= Integral der aromatischen Protonen von Mesitylen (manuell auf 3 gesetzt)
$x_{\text{Proton,Mes}}$	= Anzahl der integrierten Protonen von Mesitylen (hier: 3)
ρ_{Mes}	= Dichte von Mesitylen bei 25 °C (0.864 g mL ⁻¹)
V_{Mes}	= Volumen von Mesitylen
M_{Mes}	= Molare Masse von Mesitylen (120.19 g mol ⁻¹)
V_{Probe}	= Volumen der zur NMR-Analyse entnommenen Lösung

Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten mit COPASI

Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der einzelnen Teilschritte wurden die Konzentrationsverläufe von DMM und MF sowie die Anfangskonzentrationen von $\text{CO}_2(\text{gas})$, $\text{CO}_2(\text{solv})$, $\text{H}_2(\text{gas})$, $\text{H}_2(\text{solv})$, MeOH und H_2O mit der in COPASI integrierten *Parameter Estimation* (Methode: *evolutionary programming*, *number of generations*: 20000, *population size*: 20, *randomized start values*) analysiert. Aus dem in Schema 4.7 dargestellten Reaktionsnetzwerk lassen sich die folgenden Differentialgleichungen der an den Reaktionen beteiligten Spezies ableiten:

$$\frac{d([\text{CO}_2(\text{gas})] \cdot V_{\text{gas}})}{dt} = -V_{\text{gas}} \cdot k_0 \cdot [\text{CO}_2(\text{gas})] + V_{\text{solv}} \cdot k_{-0} \cdot [\text{CO}_2(\text{solv})]$$

$$\begin{aligned} \frac{d([\text{CO}_2(\text{solv})] \cdot V_{\text{solv}})}{dt} = & -V_{\text{solv}} \cdot k_1 \cdot [\text{CO}_2(\text{solv})] \cdot [\text{MeOH}] \cdot [\text{H}_2(\text{solv})] \\ & + V_{\text{solv}} \cdot (k_{-1} \cdot [\text{MF}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] - k_{-0} \cdot [\text{CO}_2(\text{solv})]) \\ & + V_{\text{gas}} \cdot k_0 \cdot [\text{CO}_2(\text{gas})] \end{aligned}$$

$$\frac{d([\text{H}_2(\text{gas})] \cdot V_{\text{gas}})}{dt} = -V_{\text{gas}} \cdot k_5 \cdot [\text{H}_2(\text{gas})] + V_{\text{solv}} \cdot k_{-5} \cdot [\text{H}_2(\text{solv})]$$

$$\begin{aligned} \frac{d([\text{H}_2(\text{solv})] \cdot V_{\text{solv}})}{dt} = & -V_{\text{solv}} \cdot (k_1 \cdot [\text{CO}_2(\text{solv})] \cdot [\text{MeOH}] \cdot [\text{H}_2(\text{solv})]) \\ & + V_{\text{solv}} \cdot (k_{-1} \cdot [\text{MF}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] - k_2 \cdot [\text{MF}] \cdot [\text{H}_2(\text{solv})]) \\ & - V_{\text{solv}} \cdot (k_3 \cdot [\text{MM}] \cdot [\text{H}_2(\text{solv})] + k_{-5} \cdot [\text{H}_2(\text{solv})]) \\ & + V_{\text{gas}} \cdot k_5 \cdot [\text{H}_2(\text{gas})] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d([\text{MeOH}] \cdot V_{\text{solv}})}{dt} = & -V_{\text{solv}} \cdot k_1 \cdot [\text{CO}_2(\text{solv})] \cdot [\text{MeOH}] \cdot [\text{H}_2(\text{solv})] \\ & + V_{\text{solv}} \cdot (k_{-1} \cdot [\text{MF}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] + 2 \cdot k_3 \cdot [\text{MM}] \cdot [\text{H}_2(\text{solv})]) \\ & - V_{\text{solv}} \cdot (k_4 \cdot [\text{MM}] \cdot [\text{MeOH}] - k_{-4} \cdot [\text{DMM}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d([\text{MF}] \cdot V_{\text{solv}})}{dt} = & + V_{\text{solv}} \cdot k_1 \cdot [\text{CO}_2(\text{solv})] \cdot [\text{MeOH}] \cdot [\text{H}_2(\text{solv})] \\ & - V_{\text{solv}} \cdot (k_{-1} \cdot [\text{MF}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] + k_2 \cdot [\text{MF}] \cdot [\text{H}_2(\text{solv})]) \end{aligned}$$

$$\frac{d([MM] \cdot V_{soln})}{dt} = + V_{soln} \cdot (k_2 \cdot [MF] \cdot [H_{2(solv)}] - k_3 \cdot [MM] \cdot [H_{2(solv)}]) \\ - V_{soln} \cdot (k_4 \cdot [MM] \cdot [MeOH] - k_{-4} \cdot [DMM] \cdot [H_2O])$$

$$\frac{d([DMM] \cdot V_{soln})}{dt} = + V_{soln} \cdot (k_4 \cdot [MM] \cdot [MeOH] - k_{-4} \cdot [DMM] \cdot [H_2O])$$

$$\frac{d([H_2O] \cdot V_{soln})}{dt} = + V_{soln} \cdot (k_1 \cdot [CO_{2(solv)}] \cdot [MeOH] \cdot [H_{2(solv)}] - k_{-1} \cdot [MF] \cdot [H_2O]) \\ + V_{soln} \cdot (k_4 \cdot [MM] \cdot [MeOH] - k_{-4} \cdot [DMM] \cdot [H_2O])$$

Für die Analyse wurde die Annahme getroffen, dass die Volumina der Gas- und Lösungsphase V_{gas} und V_{soln} sich während des Reaktionsverlaufs nicht signifikant ändern beziehungsweise konstant sind. Dadurch lassen sich die Stoffmengenkonzentrationen [Substrat] durch Multiplikation mit dem entsprechenden Volumen V_{Phase} in die Stoffmengen $n_{Substrat}$ umrechnen.

Da die Gleichgewichtskonstanten für den Phasenübergang der Gase in die Lösung (Henry-Konstanten) sowie die Gleichgewichtskonstante der Acetalbildung ($K_4 = 3.2$) aus der Literatur bekannt sind, lassen sich die Differentialgleichungen durch Substitution einer Geschwindigkeitskonstante k_i vereinfachen.^[121,122,127] Dadurch muss nur eine Geschwindigkeitskonstante der reversiblen Schritte ermittelt werden, die andere ergibt sich aus dem Zusammenhang:

$$K_i = \frac{k_i}{k_{-i}} \rightarrow k_i = K_i \cdot k_{-i}$$

mit:

- K_i = Gleichgewichtskonstante des Reaktionsschritts i
- k_i = Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion i
- k_{-i} = Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion i
- i = Index der Teilreaktion (hier: $i = 0, 1, 5$)

Die dimensionslosen Henry-Konstanten K_H^{cc} für die Löslichkeit von CO_2 und H_2 in MeOH wurden, teilweise durch Extrapolation, aus Daten der Literatur berechnet.^[121,122] Die ausführlichen Berechnungen sind in der *Supporting Information* der Veröffentlichung [117] zu finden. Die verwendeten Werte für die Analyse sind in Tabelle A.1 und die Werte für die Simulationen in Tabelle A.2 aufgelistet.

Tabelle A.1: Dimensionslose Henry-Konstanten für CO_2 und H_2 in MeOH, die in der Analyse der kinetischen Parameter verwendet wurden.

Substrat	T [°C]	$K_{H,\text{MeOH},\text{CO}_2}^{cc}$	$K_{H,\text{MeOH},\text{H}_2}^{cc}$
CO_2	59.9	2.82	0.126
	66.1	2.68	0.132
	72.6	2.56	0.138
	83.0	2.38	0.147
DMM	60.0	-	0.126
	67.1	-	0.133
	77.1	-	0.142
	83.7	-	0.148

Tabelle A.2: Dimensionslose Henry-Konstanten für CO_2 und H_2 in MeOH, die in den Simulationen der Reaktionsprofile verwendet wurden.

T [°C]	$K_{H,\text{MeOH},\text{CO}_2}^{cc}$	$K_{H,\text{MeOH},\text{H}_2}^{cc}$
60	2.81	0.126
90	2.27	0.154
120	1.91	0.183

Berechnung der Aktivierungsparameter

Für die Eyring-Auftragung wurde die Eyring-Polanyi-Gleichung A.9 mithilfe der Legendre-transformierten Gibbs-Helmholtz-Gleichung A.10 in Gleichung A.12 umgewandelt. Durch Auftragen des natürlichen Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante geteilt durch die Temperatur $\ln(k(T)/T)$ gegen die reziproke Temperatur T^{-1} lässt sich die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger aus der Steigung und die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger aus dem Schnittpunkt mit der y-Achse der linearen Anpassung berechnen.

$$k(T) = \frac{\kappa \cdot k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{R \cdot T}} \quad (\text{A.9})$$

$$\Delta G^\ddagger(T) = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger \quad (\text{A.10})$$

$$k(T) = \frac{\kappa \cdot k_B \cdot T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{R \cdot T}} \quad (\text{A.11})$$

$$\ln\left(\frac{k(T)}{T}\right) = \frac{-\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln\left(\frac{\kappa \cdot k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (\text{A.12})$$

mit:

$k(T)$	= Temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante
T	= Temperatur
κ	= Transmissionskoeffizient (hier auf 1 gesetzt)
k_B	= Boltzmann-Konstante ($1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)
h	= Plancksches Wirkungsquantum ($6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$)
$\Delta G^\ddagger(T)$	= Freie Aktivierungsenthalpie
R	= Gaskonstante ($8.314 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
ΔH^\ddagger	= Aktivierungsenthalpie
ΔS^\ddagger	= Aktivierungsentropie

Henry-Konstanten der Lösungsmittelgemische

Die Henry-Konstanten der Mischungen aus MeOH und 1,4-Dioxan wurden aus den Henry-Konstanten der reinen Lösungsmittel^[121,122,129,130] sowie deren Volumenverhältnis berechnet.

$$K_{H,Mix-a-b}(T) = \frac{V_a}{V_{ges}} \cdot K_{H,a}(T) + \frac{V_b}{V_{ges}} \cdot K_{H,b}(T) \quad (A.13)$$

$$K_{H,Dioxan,CO_2}^{cc}(T) \approx 2 \cdot K_{H,MeOH,CO_2}^{cc}(T) \quad (A.14)$$

$$K_{H,Dioxan,H_2}^{cc}(T) \approx 0.75 \cdot K_{H,MeOH,H_2}^{cc}(T) \quad (A.15)$$

mit:

$K_{H,Mix-a-b}(T)$	= Henry-Konstante eines Gemischs der Lösungsmittel a und b
V_a	= Volumen des Lösungsmittels a
V_{ges}	= Gesamtvolumen des Lösungsmittelgemischs
$K_{H,a}(T)$	= Henry-Konstante des Lösungsmittels a
V_b	= Volumen des Lösungsmittels b
$K_{H,b}(T)$	= Henry-Konstante des Lösungsmittels b
$K_{H,Dioxan,CO_2}^{cc}(T)$	= Dimensionslose Henry-Konstante für CO ₂ in 1,4-Dioxan
$K_{H,MeOH,CO_2}^{cc}(T)$	= Dimensionslose Henry-Konstante für CO ₂ in MeOH
$K_{H,Dioxan,H_2}^{cc}(T)$	= Dimensionslose Henry-Konstante für H ₂ in 1,4-Dioxan
$K_{H,MeOH,H_2}^{cc}(T)$	= Dimensionslose Henry-Konstante für H ₂ in MeOH

Tabelle A.3: Dimensionslose Henry-Konstanten für CO₂ und H₂ der Lösungsmittelgemische aus MeOH und 1,4-Dioxan, die in den Simulationen der Reaktionsprofile bei 60 °C verwendet wurden.

V_{MeOH} / V_{Dioxan}	K_{H,Mix,CO_2}^{cc}	K_{H,Mix,H_2}^{cc}
2:1	4.66	0.116
1:2	5.20	0.105

Simulierte Reaktionsprofile

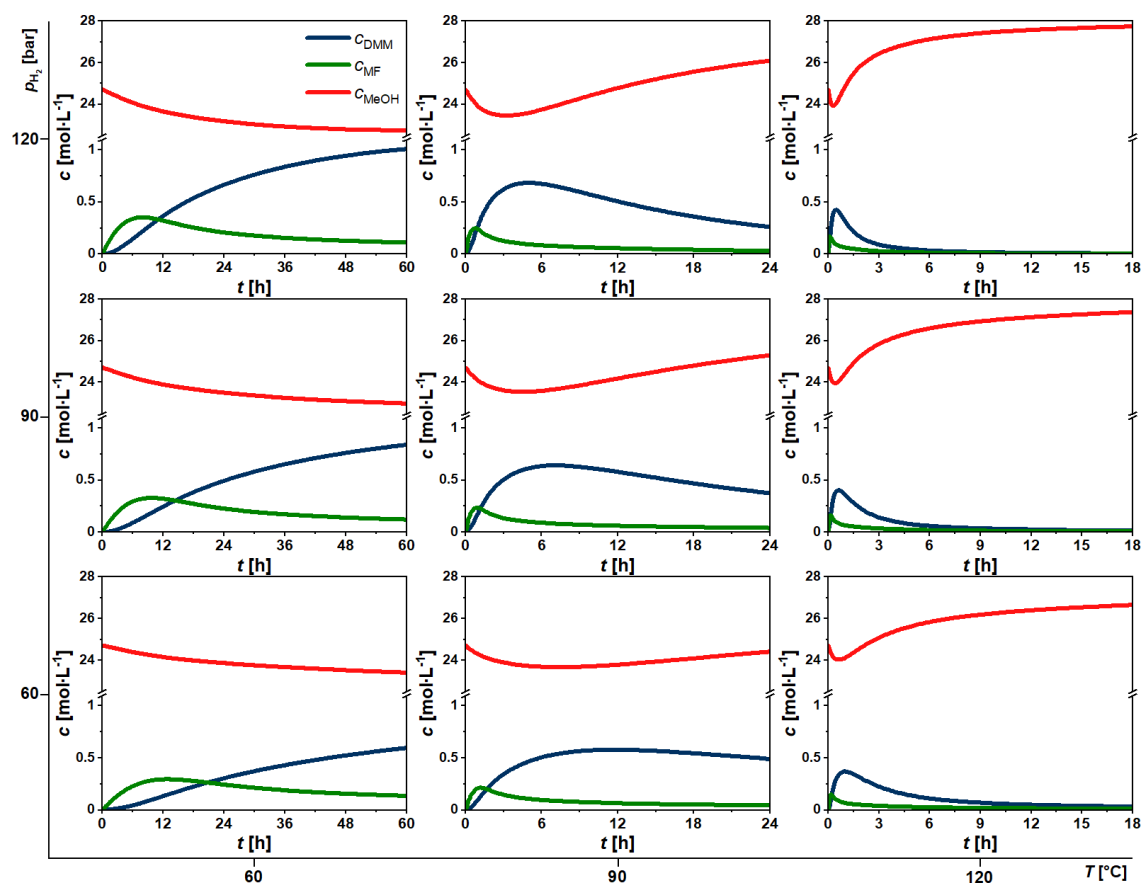


Abbildung A.2: Trellis-Plot der simulierten Reaktionsprofile der Ruthenium-katalysierten Umwandlung von CO_2 mit $n_{\text{Kat}} = 4.50 \mu\text{mol}$ $[\text{Ru}(\text{N-Triphos}^{\text{Ph}})(\text{tmm})]$ **54a**, $n_{\text{Add}} = 18.0 \mu\text{mol}$ $\text{Al}(\text{OTf})_3$ und $p_{\text{CO}_2} = 10 \text{ bar}$. Die Skalierung der inneren y-Achse ist vor und nach der Achsenunterbrechung unterschiedlich.

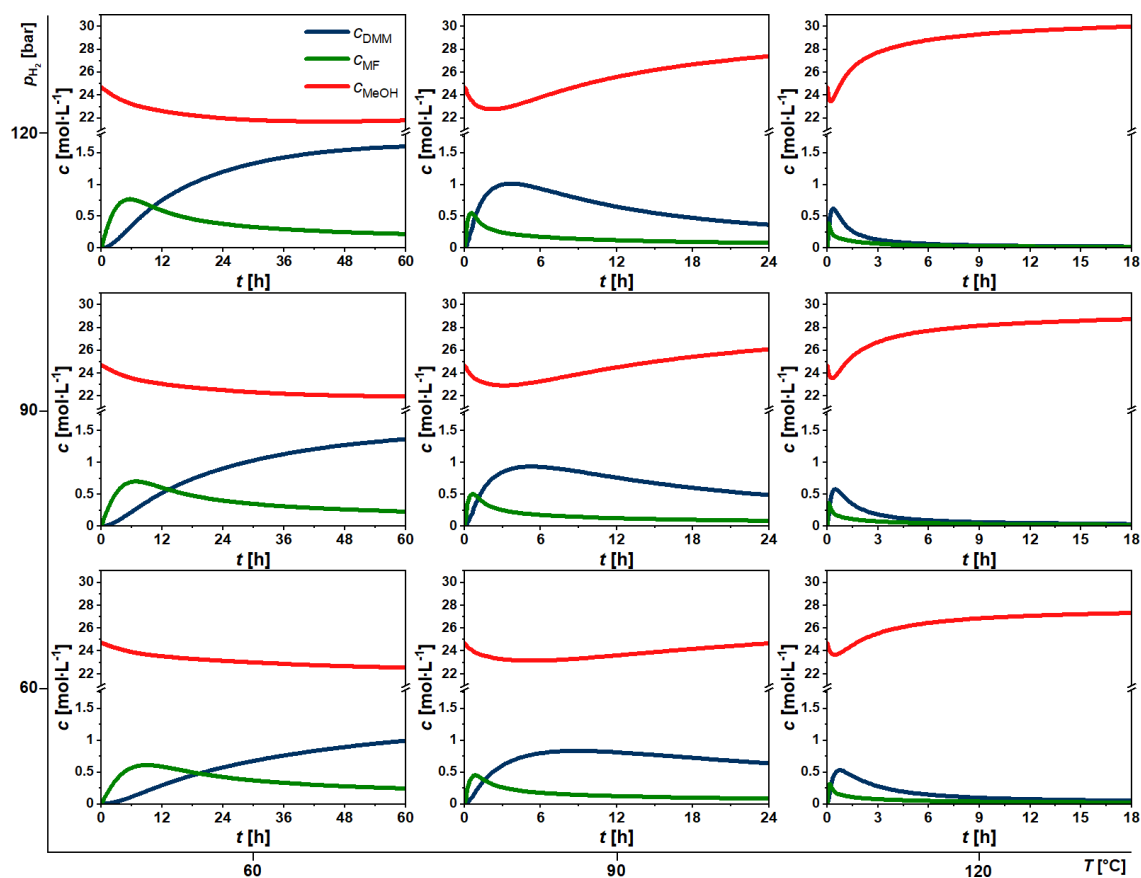


Abbildung A.3: Trellis-Plot der simulierten Reaktionsprofile der Ruthenium-katalysierten Umwandlung von CO₂ mit $n_{\text{Kat}} = 4.50 \mu\text{mol}$ [Ru(*N*-Triphos^{Ph})(tmm)] **54a**, $n_{\text{Add}} = 18.0 \mu\text{mol}$ Al(OTf)₃ und $p_{\text{CO}_2} = 30 \text{ bar}$. Die Skalierung der inneren y-Achse ist vor und nach der Achsenunterbrechung unterschiedlich.

Abkürzungsverzeichnis

Abst.	Abstand
Ac	Acetyl
acac	Acetylacetonat
ACN	Acetonitril
Add	Additiv
AF	Alkylformiat
ATR	<i>Attenuated Total Reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion)
Äq.	Äquivalent
Bdg.	Bindung
BMIIm	1-Butyl-3-methyl-Imidazolium
Bu	Butyl
CA	cyclische Acetale
CCS	<i>Carbon Capture and Storage</i> (CO ₂ -Abscheidung und -Speicherung)
CCU	<i>Carbon Capture and Utilization</i> (CO ₂ -Abscheidung und -Verwendung)
CHP	<i>N</i> -Cyclohexylpyrrolidon
COD	Cycloocta-1,5-dien
COSY	<i>Correlation Spectroscopy</i>
Cy	Cyclohexyl
Cyp	Cyclopentyl
DAC	<i>Direct Air Capture</i>

DAM	Dialkoxymethan
dcpe	1,2-Bis-(dicyclohexylphosphino)ethan
DMC	Dimethylcarbonat
DME	Dimethylether
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMM	Dimethoxymethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
DoE	<i>Design of Experiments</i> (statistische Versuchsplanung)
EA	Elementaranalyse
EC	Ethylencarbonat
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
EI	<i>Electron Ionization</i> (Elektronenstoßionisation)
ESI	Elektrosprayionisation
Et	Ethyl
FIA	<i>Flow Injection Analysis</i> (Flussinjektionsanalyse)
FOLU	<i>Forestry and Other Land Use</i> (Forstwirtschaft und andere Landnutzung)
FT	Fourier transformiert / Fourier Transformation
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
HR	<i>High Resolution</i> (hochaufgelöst)
HSQC-ME	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence – Multiplicity Edited</i>
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i> (Weltklimarat)
IR	Infrarot
Kat	Katalysator
L	Ligand
LCA	<i>life cycle assessment</i> (Lebenszyklusanalyse)

MDI	Methylen­diphenylisocyanat
Me	Methyl
Mes	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)
MF	Methylformiat
MM	Methoxymethanol
MS	Massenspektrometrie
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (Kernresonanz)
OME	Oxymethylenether
<i>o</i>Tol	<i>ortho</i> -Tolyl (2-Methylphenyl)
PC	Propylencarbonat
Ph	Phenyl
pfo	<i>pseudo-first order</i> (pseudo-erste Ordnung)
ppm	<i>parts per million</i> (Anteile pro Million)
<i>p</i>Tol	<i>para</i> -Tolyl (4-Methylphenyl)
Py	2-Pyridyl
RF	<i>Random Forest</i> (ein Klassifikations- und Regressionsverfahren)
RT	Raumtemperatur
rWGS	reverse Wassergas-Shift-Reaktion
Tf	Trifluormethansulfonyl
THF	Tetrahydrofuran
THG	Treibhausgas
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin
tmm	Trimethylenmethan Dianion
TOCSY	<i>Total Correlation Spectroscopy</i>
TOF	<i>turnover frequency</i> (Wechselzahl)

TON	<i>turnover number</i> (Umsatzzahl)
Triphos	1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan
Ts	<i>para</i> -Toluolsulfonyl
WGS	Wassergas-Shift-Reaktion
Xyl	Xylyl (3,5-Dimethylphenyl)

Literatur

- [1] IPCC, 2013, *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, (Hrsg.: T. Stocker, D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S. Allen, J. B. and A. Nauels, Y. Xia, V. B. and P.M. Midgley), Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom und New York, NY, USA, **2013**.
- [2] IPCC, 2014, *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, (Hrsg.: Core Writing Team, R. Pachauri, L. Meyer), IPCC, Genf, Schweiz, **2014**.
- [3] IPCC, 2018, *Global Warming of 1.5 °C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5 °C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty*, (Hrsg.: V. Masson-Delmotte, P. Zhai, H.-O. Pörtner, D. Roberts, J. Skea, P. R. Shukla, A. Pirani, W. Moufouma-Okia, C. Péan, R. Pidcock, S. Connors, J. B. R. Matthews, Y. Chen, X. Zhou, M. I. Gomis, E. Lonnoy, T. Maycock, M. Tignor, T. Waterfield), IPCC, In Press, **2018**.
- [4] R. S. Haszeldine, S. Flude, G. Johnson, V. Scott, Negative emissions technologies and carbon capture and storage to achieve the Paris Agreement commitments, *Phil. Trans. R. Soc. A* **2018**, 376, 20160447.
- [5] P. Gabrielli, M. Gazzani, M. Mazzotti, The Role of Carbon Capture and Utilization, Carbon Capture and Storage, and Biomass to Enable a Net-Zero-CO₂ Emissions Chemical Industry, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, 59, 7033 – 7045.
- [6] IPCC, 2005, *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom und New York, NY, USA, **2005**.
- [7] A. Raza, R. Gholami, R. Rezaee, V. Rasouli, M. Rabiei, Significant aspects of carbon capture and storage – A review, *Petroleum* **2019**, 5, 335 – 340.
- [8] Y. Geng, J. Sarkis, R. Bleischwitz, How to globalize the circular economy, *Nature* **2019**, 565, 153 – 155.

- [9] M. Peters, B. Köhler, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, P. Markewitz, T. E. Müller, Chemical Technologies for Exploiting and Recycling Carbon Dioxide into the Value Chain, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1216 – 1240.
- [10] P. Markewitz, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, J. Linssen, P. Zapp, R. Bongartz, A. Schreiber, T. E. Müller, Worldwide innovations in the development of carbon capture technologies and the utilization of CO₂, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7281 – 7305.
- [11] J. A. Martens, A. Bogaerts, N. De Kimpe, P. A. Jacobs, G. B. Marin, K. Rabaey, M. Saeys, S. Verhelst, The Chemical Route to a Carbon Dioxide Neutral World, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 1039 – 1055.
- [12] A. W. Kleij, M. North, A. Urakawa, CO₂ Catalysis, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 1036 – 1038.
- [13] M. Aresta, A. Dibenedetto, E. Quaranta, State of the art and perspectives in catalytic processes for CO₂ conversion into chemicals and fuels: The distinctive contribution of chemical catalysis and biotechnology, *J. Catal.* **2016**, *343*, 2 – 45.
- [14] W. Keim, *Carbon Dioxide as a Source of Carbon: Biochemical and Chemical Uses*, Springer, Dordrecht, **1987**.
- [15] M. D. Burkart, N. Hazari, C. L. Tway, E. L. Zeitler, Opportunities and Challenges for Catalysis in Carbon Dioxide Utilization, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 7937 – 7956.
- [16] M. Aresta in *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*, (Hrsg.: M. Aresta), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [17] M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini, Catalysis for the Valorization of Exhaust Carbon: from CO₂ to Chemicals, Materials, and Fuels. Technological Use of CO₂, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1709 – 1742.
- [18] J. Klankermayer, W. Leitner, Love at second sight for CO₂ and H₂ in organic synthesis, *Science* **2015**, *350*, 629 – 630.
- [19] J. Klankermayer, S. Wesselbaum, K. Beydoun, W. Leitner, Selective Catalytic Synthesis Using the Combination of Carbon Dioxide and Hydrogen: Catalytic Chess at the Interface of Energy and Chemistry, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 7296 – 7343.
- [20] S. Bontemps, Boron-mediated activation of carbon dioxide, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *308*, 117 – 130.
- [21] J. Artz, T. E. Müller, K. Thenert, J. Kleinekorte, R. Meys, A. Sternberg, A. Bardow, W. Leitner, Sustainable Conversion of Carbon Dioxide: An Integrated Review of Catalysis and Life Cycle Assessment, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 434 – 504.

- [22] S. Dabral, T. Schaub, The Use of Carbon Dioxide (CO₂) as a Building Block in Organic Synthesis from an Industrial Perspective, *Adv. Synth. Catal.* **2019**, 361, 223 – 246.
- [23] O. Boullard, H. Leblanc, B. Besson, *Salicylic Acid* in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, (Hrsg.: C. Ley), Wiley-VCH, **2000**.
- [24] J. Meessen, Urea synthesis, *Chem. Ing. Tech.* **2014**, 86, 2180 – 2189.
- [25] J. H. Meessen, *Urea* in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, (Hrsg.: C. Ley), Wiley-VCH, **2010**, 657 – 695.
- [26] W. J. Peppel, Preparation and Properties of the Alkylene Carbonates, *Ind. Eng. Chem.* **1958**, 50, 767 – 770.
- [27] H.-J. Buysch, *Carbonic Esters* in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, (Hrsg.: C. Ley), Wiley-VCH, **2012**.
- [28] T. Zhao, X. Hu, D. Wu, R. Li, G. Yang, Y. Wu, Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from Carbon Dioxide and Methanol at Room Temperature Using Imidazolium Hydrogen Carbonate Ionic Liquid as a Recyclable Catalyst and Dehydrant, *ChemSusChem* **2017**, 10, 2046 – 2052.
- [29] J. Yoo, S. J. Na, H. C. Park, A. Cyriac, B. Y. Lee, Anion variation on a cobalt(iii) complex of salen-type ligand tethered by four quaternary ammonium salts for CO₂/epoxide copolymerization, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 2622 – 2630.
- [30] M. W. Lehenmeier, S. Kissling, P. T. Altenbuchner, C. Bruckmeier, P. Deglmann, A.-K. Brym, B. Rieger, Flexibly Tethered Dinuclear Zinc Complexes: A Solution to the Entropy Problem in CO₂/Epoxide Copolymerization Catalysis?, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 9821–9826.
- [31] J. Langanke, A. Wolf, J. Hofmann, K. Böhm, M. A. Subhani, T. E. Müller, W. Leitner, C. Gürtler, Carbon dioxide (CO₂) as sustainable feedstock for polyurethane production, *Green Chem.* **2014**, 16, 1865 – 1870.
- [32] J. Langanke, J. Hofmann, C. Gürtler, A. Wolf, Facile synthesis of formaldehyde-based polyether(-carbonate) polyols, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2015**, 53, 2071 – 2074.
- [33] M. A. Subhani, B. Köhler, C. Gürtler, W. Leitner, T. E. Müller, Transparent Films from CO₂-Based Polyunsaturated Poly(ether carbonate)s: A Novel Synthesis Strategy and Fast Curing, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 5591 – 5596.
- [34] M. Honda, S. Sonehara, H. Yasuda, Y. Nakagawa, K. Tomishige, Heterogeneous CeO₂ catalyst for the one-pot synthesis of organic carbamates from amines, CO₂ and alcohols, *Green Chem.* **2011**, 13, 3406 – 3413.

- [35] N. Germain, I. Müller, M. Hanauer, R. A. Paciello, R. Baumann, O. Trapp, T. Schaub, Synthesis of Industrially Relevant Carbamates towards Isocyanates using Carbon Dioxide and Organotin(IV) Alkoxides, *ChemSusChem* **2016**, 9, 1586 – 1590.
- [36] T. Ohara, T. Sato, N. Shimizu, G. Prescher, H. Schwind, O. Weiberg, K. Marten, H. Greim, T. D. Shaffer, P. Nandi, *Acrylic Acid and Derivatives* in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, (Hrsg.: C. Ley), Wiley-VCH, **2020**, 1 – 21.
- [37] S. Manzini, N. Huguet, O. Trapp, T. Schaub, Palladium- and Nickel-Catalyzed Synthesis of Sodium Acrylate from Ethylene, CO₂, and Phenolate Bases: Optimization of the Catalytic System for a Potential Process, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 2015, 7122 – 7130.
- [38] S. Manzini, A. Cadu, A.-C. Schmidt, N. Huguet, O. Trapp, R. Paciello, T. Schaub, Enhanced Activity and Recyclability of Palladium Complexes in the Catalytic Synthesis of Sodium Acrylate from Carbon Dioxide and Ethylene, *ChemCatChem* **2017**, 9, 2269 – 2274.
- [39] P. G. Jessop, F. Joó, C. C. Tai, Recent advances in the homogeneous hydrogenation of carbon dioxide, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2425 – 2442.
- [40] W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3703 – 3727.
- [41] W. H. Wang, Y. Himeda, J. T. Muckerman, G. F. Manbeck, E. Fujita, CO₂ Hydrogenation to Formate and Methanol as an Alternative to Photo- and Electrochemical CO₂ Reduction, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 12936 – 12973.
- [42] G. H. Gunasekar, K. Park, K.-D. Jung, S. Yoon, Recent developments in the catalytic hydrogenation of CO₂ to formic acid/formate using heterogeneous catalysts, *Inorg. Chem. Front.* **2016**, 3, 882 – 895.
- [43] A. Álvarez, A. Bansode, A. Urakawa, A. V. Bavykina, T. A. Wezendonk, M. Makkee, J. Gascon, F. Kapteijn, Challenges in the Greener Production of Formates/Formic Acid, Methanol, and DME by Heterogeneously Catalyzed CO₂ Hydrogenation Processes, *Chem. Rev.* **2017**, 117, 9804 – 9838.
- [44] K. Rohmann, J. Kothe, M. W. Haenel, U. Englert, M. Hölscher, W. Leitner, Hydrogenation of CO₂ to Formic Acid with a Highly Active Ruthenium Acridophos Complex in DMSO and DMSO/Water, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 8966 – 8969.
- [45] Y. Li, I. Sorribes, T. Yan, K. Junge, M. Beller, Selective Methylation of Amines with Carbon Dioxide and H₂, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 12156 – 12160.
- [46] K. Beydoun, T. vom Stein, J. Klankermayer, W. Leitner, Ruthenium-Catalyzed Direct Methylation of Primary and Secondary Aromatic Amines Using Carbon Dioxide and Molecular Hydrogen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 9554 – 9557.

- [47] K. Beydoun, G. Ghattas, K. Thenert, J. Klankermayer, W. Leitner, Ruthenium-Catalyzed Reductive Methylation of Imines Using Carbon Dioxide and Molecular Hydrogen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 53, 11010 – 11014.
- [48] K. Beydoun, K. Thenert, E. S. Streng, S. Brosinski, W. Leitner, J. Klankermayer, Selective Synthesis of Trimethylamine by Catalytic N-Methylation of Ammonia and Ammonium Chloride by utilizing Carbon Dioxide and Molecular Hydrogen, *ChemCatChem* **2016**, 8, 135 – 138.
- [49] C. Jong-San, P. Sang-Eon, P. M. Seok, Beneficial Effect of Carbon Dioxide in Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene over Zeolite-Supported Iron Oxide Catalyst, *Chem. Lett.* **1997**, 26, 1123 – 1124.
- [50] M. B. Ansari, S.-E. Park, Carbon dioxide utilization as a soft oxidant and promoter in catalysis, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 9419 – 9437.
- [51] S. Topham, A. Bazzanella, S. Schiebahn, S. Luhr, L. Zhao, A. Otto, D. Stolten, *Carbon Dioxide in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, (Hrsg.: C. Ley), Wiley-VCH, **2014**.
- [52] M. Fasihi, O. Efimova, C. Breyer, Techno-economic assessment of CO₂ direct air capture plants, *J. Cleaner Prod.* **2019**, 224, 957 – 980.
- [53] R. A. Rozendal, H. V. M. Hamelers, G. J. W. Euverink, S. J. Metz, C. J. N. Buisman, Principle and perspectives of hydrogen production through biocatalyzed electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy* **2006**, 31, 1632 – 1640.
- [54] H. J. Alves, C. Bley Junior, R. R. Niklevicz, E. P. Frigo, M. S. Frigo, C. H. Coimbra-Araújo, Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, 38, 5215 – 5225.
- [55] Y. Gao, J. Jiang, Y. Meng, F. Yan, A. Aihemaiti, A review of recent developments in hydrogen production via biogas dry reforming, *Energy Convers. Manage.* **2018**, 171, 133 – 155.
- [56] P. Häussinger, R. Lohmüller, A. M. Watson, *Hydrogen, 2. Production in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, (Hrsg.: C. Ley), Wiley-VCH, **2011**, 249 – 307.
- [57] R. Schlögl, The Revolution Continues: Energiewende 2.0, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 4436 – 4439.
- [58] J. Ott, V. Gronemann, F. Pontzen, E. Fiedler, G. Grossmann, D. B. Kersebohm, G. Weiss, C. Witte, *Methanol in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, (Hrsg.: C. Ley), Wiley-VCH, **2012**.
- [59] A. Franz, H. Kronemayer, D. Pfeiffer, R. Pilz, G. Reuss, W. Disteldorf, A. Gamer, A. Hilt, *Formaldehyde in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, (Hrsg.: C. Ley), Wiley-VCH, **2016**, 1 – 34.

- [60] L. E. Heim, H. Konnerth, M. H. G. Pechtl, Future perspectives for formaldehyde: pathways for reductive synthesis and energy storage, *Green Chem.* **2017**, *19*, 2347 – 2355.
- [61] M. Trincado, H. Grützmacher, M. H. G. Pechtl, CO₂-based hydrogen storage – Hydrogen generation from formaldehyde/water, *Phys. Sci. Rev.* **2018**, *3*, 20170013.
- [62] J. Burger, M. Siegert, E. Ströfer, H. Hasse, Poly(oxymethylene) dimethyl ethers as components of tailored diesel fuel: Properties, synthesis and purification concepts, *Fuel* **2010**, *89*, 3315 – 3319.
- [63] D. Oestreich, L. Lautenschütz, U. Arnold, J. Sauer, Reaction kinetics and equilibrium parameters for the production of oxymethylene dimethyl ethers (OME) from methanol and formaldehyde, *Chem. Eng. Sci.* **2017**, *163*, 92 – 104.
- [64] S. Deutz, D. Bongartz, B. Heuser, A. Kätelhön, L. Schulze Langenhorst, A. Omari, M. Walters, J. Klankermayer, W. Leitner, A. Mitsos, S. Pischinger, A. Bardow, Cleaner production of cleaner fuels: wind-to-wheel environmental assessment of CO₂-based oxymethylene ether as a drop-in fuel, *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 331 – 343.
- [65] C. H. Gierlich, K. Beydoun, J. Klankermayer, R. Palkovits, Challenges and Opportunities in the Production of Oxymethylene Dimethylether, *Chem. Ing. Tech.* **2020**, *92*, 116 – 124.
- [66] R. Sun, I. Delidovich, R. Palkovits, Dimethoxymethane as a Cleaner Synthetic Fuel: Synthetic Methods, Catalysts, and Reaction Mechanism, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 1298 – 1318.
- [67] D.-K. Lee, D.-S. Kim, S.-W. Kim, Selective formation of formaldehyde from carbon dioxide and hydrogen over PtCu/SiO₂, *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, *15*, 148 – 150.
- [68] S. Carencu, C.-H. Wu, A. Shavorskiy, S. Alayoglu, G. A. Somorjai, H. Bluhm, M. Salmeron, Synthesis and Structural Evolution of NickelCobalt Nanoparticles Under H₂ and CO₂, *Small* **2015**, *11*, 3045 – 3053.
- [69] F. L. Chan, G. Altinkaya, N. Fung, A. Tanksale, Low temperature hydrogenation of carbon dioxide into formaldehyde in liquid media, *Catal. Today* **2018**, *309*, 242 – 247.
- [70] W. Ahmad, F. L. Chan, A. Hoadley, H. Wang, A. Tanksale, Synthesis of oxymethylene dimethyl ethers (OME_n) via methanol mediated CO_x hydrogenation over Ru/BEA catalysts, *Appl. Catal., B* **2020**, *269*, 118765.
- [71] S. Bontemps, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, Borane-Mediated Carbon Dioxide Reduction at Ruthenium: Formation of C₁ and C₂ Compounds, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 1671 – 1674.

- [72] S. Bontemps, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, Ruthenium-Catalyzed Reduction of Carbon Dioxide to Formaldehyde, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4419 – 4425.
- [73] G. Jin, C. G. Werncke, Y. Escudié, S. Sabo-Etienne, S. Bontemps, Iron-Catalyzed Reduction of CO₂ into Methylene: Formation of C–N, C–O, and C–C Bonds, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9563 – 9566.
- [74] A. Aloisi, J.-C. Berthet, C. Genre, P. Thuéry, T. Cantat, Complexes of the tripodal phosphine ligands PhSi(XPh₂)₃ (X = CH₂, O): synthesis, structure and catalytic activity in the hydroboration of CO₂, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 14774 – 14788.
- [75] Y. Jiang, O. Blacque, T. Fox, H. Berke, Catalytic CO₂ Activation Assisted by Ruthenium Hydride/B(C₆F₅)₃ Frustrated Lewis Pairs — Metal Hydrides Functioning as FLP Bases, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7751 – 7760.
- [76] F. A. LeBlanc, W. E. Piers, M. Parvez, Selective Hydrosilation of CO₂ to a Bis(silyl)acetal Using an Anilido Bipyridyl-Ligated Organoscandium Catalyst, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 789 – 792.
- [77] T. T. Metsänen, M. Oestreich, Temperature-Dependent Chemoselective Hydrosilylation of Carbon Dioxide to Formaldehyde or Methanol Oxidation State, *Organometallics* **2015**, *34*, 543 – 546.
- [78] P. Ríos, N. Curado, J. López-Serrano, A. Rodríguez, Selective reduction of carbon dioxide to bis(silyl)acetal catalyzed by a PBP-supported nickel complex, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2114 – 2117.
- [79] M. M. T. Khan, S. B. Halligudi, S. Shukla, Reduction of CO₂ by molecular hydrogen to formic acid and formaldehyde and their decomposition to CO and H₂O, *J. Mol. Catal.* **1989**, *57*, 47 – 60.
- [80] K. Thenert, K. Beydoun, J. Wiesenthal, W. Leitner, J. Klankermayer, Ruthenium-Catalyzed Synthesis of Dialkoxymethane Ethers Utilizing Carbon Dioxide and Molecular Hydrogen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 12266 – 12269.
- [81] B. G. Schieweck, J. Klankermayer, Tailor-made Molecular Cobalt Catalyst System for the Selective Transformation of Carbon Dioxide to Dialkoxymethane Ethers, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 10854 – 10857.
- [82] K. Beydoun, J. Klankermayer, Ruthenium-Catalyzed Synthesis of Cyclic and Linear Acetals by the Combined Utilization of CO₂, H₂, and Biomass Derived Diols, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 11412 – 11415.
- [83] A. Phanopoulos, P. W. Miller, N. J. Long, Beyond Triphos — New hinges for a classical chelating ligand, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *299*, 39 – 60.

- [84] J. Lloret Fillol, A. Kruckenberg, P. Scherl, H. Wadepohl, L. H. Gade, Stitching Phospholanes Together Piece by Piece: New Modular Di- and Tridentate Stereodirecting Ligands, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 14047 – 14062.
- [85] M. Epstein, S. A. Buckler, A Novel Phosphorus Heterocyclic System from the Reactions of Phosphine and Primary Phosphines with 2,4-Pentanedione, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3279 – 3282.
- [86] J. Fawcett, P. A. T. Hoye, R. D. W. Kemmitt, D. J. Law, D. R. Russell, Synthesis of bis(phosphinomethyl)amines via bis(hydroxymethyl)phosphonium salts. Isolation of 9,9-bis(hydroxymethyl)-9-phosphoniabicyclo[3.3.1]nonane hydrogen-sulfate and chloride salts, and the crystal structures of $[\text{PPh}_2(\text{CH}_2\text{OH})_2]^+\text{Cl}^-$ and $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PCH}_2]_2\text{NCHMePh}$, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2563 – 2568.
- [87] E. Fluck, P. Meiser, Preparation of Tris(chloromethyl)amine, $\text{N}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 653 – 653.
- [88] C. L. Perrin, Y. Dong, Nonadditivity of Secondary Deuterium Isotope Effects on Basicity of Trimethylamine, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11143 – 11148.
- [89] S. Doherty, E. G. Robins, M. Nieuwenhuyzen, P. A. Champkin, W. Clegg, Palladium Complexes of 2-Pyridin-2-yl Substituted 1,3-Bis(diphenylphosphino)propane: Highly Active Catalysts for the Room-Temperature Copolymerization of Carbon Monoxide with Ethene, *Organometallics* **2002**, *21*, 4147 – 4158.
- [90] E. Dulière, M. Devillers, J. Marchand-Brynaert, Novel Phosphinite-Ruthenium(II) Complexes Covalently Bound on Silica: Synthesis, Characterization, and Catalytic Behavior versus Oxidation Reactions of Alcohols into Aldehydes, *Organometallics* **2003**, *22*, 804 – 811.
- [91] F. Neumeyer, M. I. Lipschutz, T. D. Tilley, Group 8 Transition Metal Complexes of the Tripodal Triphosphino Ligands $\text{PhSi}(\text{CH}_2\text{PR}_2)_3$ ($\text{R} = \text{Ph}, i\text{Pr}$), *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 6075 – 6078.
- [92] N. E. Schore, L. S. Benner, B. E. LaBelle, Indirect metal-metal linkage: cyclic ferrocene complexes with a second metal linked via remote phosphine functionality, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3200 – 3208.
- [93] S. Herold, A. Mezzetti, L. M. Venanzi, A. Albinati, F. Lianza, T. Gerfin, V. Gramlich, Synthetic methodologies for tripodal phosphines. The preparation of $\text{MeSi}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ and $n\text{-BuSn}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ and a comparison of their rhodium(I) and ruthenium(II) coordination chemistry. The X-ray crystal structures of $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{-}n\text{-BuSn}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3](\text{OTf})$ and $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{MeSi}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3](\text{OTf})$, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *235*, 215 – 231.

- [94] J. Cámpora, C. M. Maya, I. Matas, B. Claasen, P. Palma, E. Álvarez, A convenient synthesis of bis(phosphino)methanes: Formation of a nickel(II) bis(phosphino)-methane monoxide complex, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 3191 – 3196.
- [95] S. Wesselbaum, T. vom Stein, J. Klankermayer, W. Leitner, Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol by Using a Homogeneous Ruthenium-Phosphine Catalyst, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 7499 – 7502.
- [96] T. vom Stein, T. Weigand, C. Merckens, J. Klankermayer, W. Leitner, Trimethylenemethane-Ruthenium(II)-Triphos Complexes as Highly Active Catalysts for Catalytic C–O Bond Cleavage Reactions of Lignin Model Compounds, *ChemCatChem* **2013**, 5, 439 – 441.
- [97] P. Scherl, A. Kruckenberg, S. Mader, H. Wadepohl, L. H. Gade, Ruthenium η^4 -Trimethylenemethane Complexes Containing Tripodal Phosphanomethylamine Ligands, *Organometallics* **2012**, 31, 7024 – 7027.
- [98] G. E. Herberich, T. P. Spaniol, Trimethylenemethane complexes of ruthenium, osmium and rhodium *via* the compound $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{SnMe}_3)_2$, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2471 – 2476.
- [99] K. McNeill, R. A. Andersen, R. G. Bergman, C-C and C-H Bond Activation at Ruthenium(II): The Stepwise Degradation of a Neopentyl Ligand to a Trimethylenemethane Ligand, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11244 – 11254.
- [100] T. Cadenbach, C. Gemel, T. Bollermann, I. Fernandez, G. Frenking, R. A. Fischer, Organometallic Chemistry of Ga^+ : Formation of an Unusual Gallium Dimer in the Coordination Sphere of Ruthenium, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 10789 – 10796.
- [101] T. vom Stein, M. Meuresch, D. Limper, M. Schmitz, M. Hölscher, J. Coetzee, D. J. Cole-Hamilton, J. Klankermayer, W. Leitner, Highly Versatile Catalytic Hydrogenation of Carboxylic and Carbonic Acid Derivatives using a Ru-Triphos Complex: Molecular Control over Selectivity and Substrate Scope, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 13217 – 13225.
- [102] A. Phanopoulos, N. J. Brown, A. J. P. White, N. J. Long, P. W. Miller, Synthesis, Characterization, and Reactivity of Ruthenium Hydride Complexes of N-Centered Triphosphine Ligands, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 3742 – 3752.
- [103] M. Siebert, M. Seibicke, A. F. Siegle, S. Kräh, O. Trapp, Selective Ruthenium-Catalyzed Transformation of Carbon Dioxide: An Alternative Approach toward Formaldehyde, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 334 – 341.

- [104] M. Seibicke, M. Siebert, A. F. Siegle, S. M. Gutenthaler, O. Trapp, Application of Hetero-Triphos Ligands in the Selective Ruthenium-Catalyzed Transformation of Carbon Dioxide to the Formaldehyde Oxidation State, *Organometallics* **2019**, *38*, 1809 – 1814.
- [105] N. Westhues, M. Belleflamme, J. Klankermayer, Base-Free Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methyl Formate with a Molecular Ruthenium-Phosphine Catalyst, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 5269 – 5274.
- [106] S. G. Wierschke, J. Chandrasekhar, W. L. Jorgensen, Magnitude and Origin of the β -Silicon Effect on Carbenium Ions, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1496 – 1500.
- [107] A. Petuker, K. Merz, C. Merten, U.-P. Apfel, Controlled Flexible Coordination in Tripodal Iron(II) Phosphane Complexes: Effects on Reactivity, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 1183 – 1191.
- [108] A. Petuker, M. L. Reback, U.-P. Apfel, Carbon/Silicon Exchange at the Apex of Diphos- and Triphos-Derived Ligands — More Than Just a Substitute?, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 3295 – 3301.
- [109] A. Petuker, S. Mebs, N. Schuth, P. Gerschel, M. L. Reback, B. Mallick, M. van Gastel, M. Haumann, U.-P. Apfel, Spontaneous Si–C bond cleavage in (Triphos^{Si})-nickel complexes, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 907 – 917.
- [110] E. P. G. Box, N. Draper, *Empirical Model-Building and Response Surfaces*, John Wiley & Sons, New York, **1987**.
- [111] D. C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, 3. Aufl., John Wiley & Sons, New York, **1991**.
- [112] M. S. Sigman, K. C. Harper, E. N. Bess, A. Milo, The Development of Multidimensional Analysis Tools for Asymmetric Catalysis and Beyond, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1292 – 1301.
- [113] C. B. Santiago, J.-Y. Guo, M. S. Sigman, Predictive and mechanistic multivariate linear regression models for reaction development, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 2398 – 2412.
- [114] M. Siebert, G. Krennrich, M. Seibicke, A. F. Siegle, O. Trapp, Identifying high-performance catalytic conditions for carbon dioxide reduction to dimethoxymethane by multivariate modelling, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 10466 – 10474.
- [115] G. B. B. M. Sutherland, Infra-Red Absorption Spectrum of Diamond, *Nature* **1946**, *157*, 45 – 46.
- [116] S. Hoops, S. Sahle, R. Gauges, C. Lee, J. Pahle, N. Simus, M. Singhal, L. Xu, P. Mendes, U. Kummer, COPASI — a COMplex PATHway Simulator, *Bioinform.* **2006**, *22*, 3067 – 3074.

- [117] M. Leopold, M. Siebert, A. F. Siegle, O. Trapp, Reaction Network Analysis of the Ruthenium-Catalyzed Reduction of Carbon Dioxide to Dimethoxymethane, *ChemCatChem* **2021**, DOI: 10.1002/cctc.202100437.
- [118] R. Konrath, K. Sekine, I. Jevtovikj, R. A. Paciello, A. S. K. Hashmi, T. Schaub, Performance enhancing additives for reusable ruthenium-triphos catalysts in the reduction of CO₂ to dimethoxymethane, *Green Chem.* **2020**, *22*, 6464 – 6470.
- [119] J. D. Erickson, A. Z. Preston, J. C. Linehan, E. S. Wiedner, Enhanced Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol by a Ruthenium Complex with a Charged Outer-Coordination Sphere, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 7419 – 7423.
- [120] M. Siebert, G. Storch, O. Trapp, A Fast and Reliable Screening Setup for Homogeneous Catalysis with Gaseous Reactants at Extreme Temperatures and Pressures, *Org. Process Res. Dev.* **2020**, *24*, 1304 – 1309.
- [121] J. Xia, M. Jödecke, Á. Pérez-Salado Kamps, G. Maurer, Solubility of CO₂ in (CH₃OH + H₂O), *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 1756 – 1759.
- [122] K. Radhakrishnan, P. A. Ramachandran, P. H. Brahme, R. V. Chaudhari, Solubility of Hydrogen in Methanol, Nitrobenzene, and Their Mixtures. Experimental Data and Correlation, *J. Chem. Eng. Data* **1983**, *28*, 1 – 4.
- [123] O. Jogunola, T. Salmi, J. Wärnå, J.-P. Mikkola, E. Tirronen, Kinetics of Methyl Formate Hydrolysis in the Absence and Presence of a Complexing Agent, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 267 – 276.
- [124] D. P. Estes, M. Leutzsch, L. Schubert, A. Bordet, W. Leitner, Effect of Ligand Electronics on the Reversible Catalytic Hydrogenation of CO₂ to Formic Acid Using Ruthenium Polyhydride Complexes: A Thermodynamic and Kinetic Study, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 2990 – 2998.
- [125] L. E. Heim, N. E. Schlörer, J.-H. Choi, M. H. G. Pechtl, Selective and mild hydrogen production using water and formaldehyde, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3621.
- [126] S. Wesselbaum, V. Moha, M. Meuresch, S. Brosinski, K. M. Thenert, J. Kothe, T. vom Stein, U. Englert, M. Hölscher, J. Klankermayer, W. Leitner, Hydrogenation of carbon dioxide to methanol using a homogeneous ruthenium-Triphos catalyst: from mechanistic investigations to multiphase catalysis, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 693 – 704.
- [127] A. K. Kolah, S. M. Mahajani, M. M. Sharma, Acetalization of Formaldehyde with Methanol in Batch and Continuous Reactive Distillation Columns, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 3707 – 3720.

- [128] W.-Y. Chu, Z. Culakova, B. T. Wang, K. I. Goldberg, Acid-Assisted Hydrogenation of CO₂ to Methanol in a Homogeneous Catalytic Cascade System, *ACS Catal.* **2019**, 9, 9317 – 9326.
- [129] M. B. Miller, D.-L. Chen, D. R. Luebke, J. K. Johnson, R. M. Enick, Critical Assessment of CO₂ Solubility in Volatile Solvents at 298.15 K, *J. Chem. Eng. Data* **2011**, 56, 1565 – 1572.
- [130] E. Brunner, Solubility of hydrogen in 10 organic solvents at 298.15, 323.15, and 373.15 K, *J. Chem. Eng. Data* **1985**, 30, 269 – 273.
- [131] N. Diban, A. T. Aguayo, J. Bilbao, A. Urtiaga, I. Ortiz, Membrane Reactors for *in Situ* Water Removal: A Review of Applications, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52, 10342 – 10354.
- [132] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist, *Organometallics* **2010**, 29, 2176 – 2179.
- [133] G. Märkl, G. Y. Jin, N.N.N-tris[phosphinomethylen]amine N.N.N'-tris[phosphinomethylen]hydrazine N.N.N'.N'-tetra[phosphinomethylen]hydrazine, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 1105 – 1108.
- [134] G. C. Stephan, C. Näther, C. Sivasankar, F. Tuczek, Mo– and W–N₂ and –CO complexes with novel mixed P/N ligands: Structural properties and implications to synthetic nitrogen fixation, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 1008 – 1019.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich noch bei einer Vielzahl an Personen bedanken, die mich während der letzten Jahre unterstützt und begleitet haben.

Zuerst möchte ich mich von Herzen bei meinem Doktorvater Prof. Dr. *Oliver Trapp* für die Möglichkeit bedanken, diese Doktorarbeit in seinem Arbeitskreis anfertigen zu können. Seine professionelle Betreuung während dieser Zeit, die gute Zusammenarbeit sowie die wertvollen fachlichen Ratschläge schätze ich sehr.

Bei Prof. Dr. *Paul Knochel* möchte ich mich herzlich für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken. Auch den weiteren Mitgliedern der Prüfungskommission Prof. Dr. *Ivana Ivanović-Burmazović*, Dr. *Armin R. Ofial*, Prof. Dr. *Hendrik Zipse* und Prof. Dr. *Franz Bracher* danke ich.

Bei den Partnern des Projekts „CO2Form“ möchte ich mich für die erfolgreiche Zusammenarbeit bedanken.

Der Ludwig-Maximilians-Universität München und allen Angestellten an der Fakultät für Chemie und Pharmazie danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und das Ermöglichen des täglichen Forschungsbetriebs. *Claudia* danke ich für die schönen Gespräche über Lehre, Schokolade und Kaffee. Bei *Hildegard*, *Brigitte* und *Heike* möchte ich mich für ihre freundliche und offene Art bedanken, die mir den Umzug nach München erleichtert hat.

Bei meinen Forschungspraktikant:innen *Milica*, *Sabrina*, *Sophie* und *Manuel* möchte ich mich für ihren Einsatz bedanken.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die liebevolle Aufnahme in die Gruppe, den tollen Teamgeist sowie die unvergesslichen Grillfeiern, die Spiele-, Film- sowie Käse- und Wein-Abende. Einigen Freund:innen möchte ich meinen besonderen Dank aussprechen: An *Max* für die wundervolle Freundschaft, die wir seit unserer Studienzeit in Heidelberg führen, für die produktiven und unterhaltenden Laborabende und all die schönen Unternehmungen. Unsere gemeinsame Zeit in München wird mir für immer in Erinnerung bleiben. An *Sassi* für die kurze aber schöne gemeinsame Laborzeit und die Gespräche übers Leben. An *Maren* für die köstlichen Koch- und lustigen Spieleabende. An *Alex* für die Boulder-Sessions, die mir den Einstieg in München erleichtert haben, die wertvollen Wandertipps im Münchner Umland und

die zahlreichen Korrekturarbeiten. An *Fabi* und *Anna* für die vielen lustigen Wettkämpfe, die gemeinsamen Feiern und sportlichen Aktivitäten. An *Flo* für das gemeinsame Verköstigen von Schokolade, Kaffee und Whisky.

Bei meinen Kochpartner:innen *Anna, Conni, Flo, Jenny, Lena, Maren, Max, Sassi* und *Simone* bedanke ich mich für die gemeinschaftliche beziehungsweise abwechselnde Zubereitung der täglichen Köstlichkeiten zur Mittagszeit in der Mini-, Ottolenghi- und Box-Kochrunde.

Den Mitgliedern unserer Whisky-Gruppe *Jan Felix, Max* und *Fabi* danke ich für die leckeren Drams in guter Gesellschaft und für die manchmal auch temperamentvoll geführten Gespräche über die wichtigen Dinge im Leben.

Allen Freund:innen, die mich in den letzten Jahren begleitet haben, danke ich für die zahlreichen Ausflüge, Zoom-Abende, Spielerunden und Klassenfahrten.

Ein besonders großer Dank gilt meiner Familie. Meinen Eltern danke ich für die jahrelange Unterstützung und das Interesse an meiner Forschung, die Carepakete mit Nervenahrung und die Neuigkeiten aus dem Essenskanal, mit denen ihr trotz der Entfernung immer da wart. *Jan* danke ich für die gemeinsamen Abenteuerausflüge wie beispielsweise am Berg Morta und die dabei geführten tiefgründigen Gespräche. *Sarah* und *Daniel* danke ich für die kulinarischen Exkursionen, die Inspirationen beim Brot- und Brötchenbacken, die Unterstützung mit \LaTeX , die Fotografie-Ausflüge und fürs Kümmern. Meiner Wander-, Lauf- und Lebenspartnerin *Julia* danke ich für die uneingeschränkte Unterstützung in allen Lebenslagen, für ihre humorvolle und wundervoll pragmatische Art und für die Hilfe beim Treffen manch einer Entscheidung.